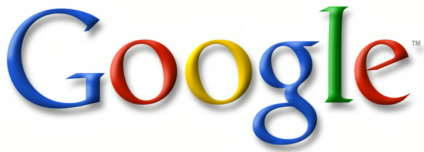
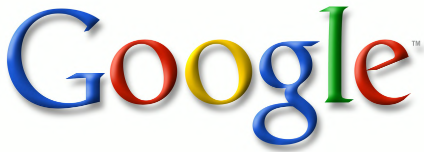






C.1
540 .G742
Graham-Otto's ausfLuhr
Stanford University Libraries
3 6105 046 494 139







Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

ERSTER BAND.

IN DREI ABTHEILUNGEN.

PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE

VON

DR. A. HORSTMANN,
Professor an der Universität
Heidelberg

DR. H. LANDOLT,
Geh. Reg.-Rath, Professor an der Landwirthschaftlichen Hochschule Berlin

UND

DR. A. WINKELMANN,
Professor der Physik an der Akademie Hohenheim.

MIT ZAHLREICHEN HOLZSTICHEN.

ZWEITE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1885.



LEHRBUCH

DER

PHYSIKALISCHEN UND THEORETISCHE

CHEMIE

VON

Dr. A. HORSTMANN,
Professor an der Universität
Heidelberg

Dr. H. LANDOLT,
Geh. Reg.-Rath, Professor an der Landwirthschaftlichen Hochschule Berlin

UND

Dr. A. WINKELMANN,
Professor der Physik an der Akademie Hohenheim.

DRITTE, GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE
DES IN DEN FRÜHEREN AUFLAGEN VON
BUFF, KOPP UND ZAMMINER
BEARBEITETEN WERKES.

IN DREI ABTHEILUNGEN.

ZWEITE ABTHEILUNG.

THEORETISCHE CHEMIE

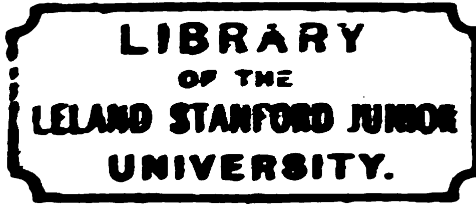
EINSCHLIESSLICH DER

THERMOCHEMIE

VON

Dr. A. HORSTMANN,
Professor an der Universität Heidelberg.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1885.



VORWORT.

Bei der Neubearbeitung der theoretischen Chemie für dieses Lehrbuch konnte aus der früheren Auflage, welche im Jahre 1863 erschien, nur Weniges unverändert benutzt werden, weil ich eine möglichst einheitliche Darstellung des heutigen Standes der Wissenschaft zu geben wünschte. Doch hat mir das Kopp'sche Werk mit seiner oft gerühmten Objectivität stets als Vorbild vor Augen gestanden.

Ich habe mich bemüht, für solche Leser verständlich zu schreiben, welche sich nur gelegentlich mit den theoretischen Fragen der Chemie beschäftigen. Indessen hoffe ich auch denjenigen Fachgenossen Anregung zu bieten, welche tiefer in diese Fragen einzudringen streben.

Literaturangaben sind, wie in der früheren Auflage, so auch in meiner Bearbeitung weggeblieben. Denn ich bin der Ansicht, dass es in einem Lehrbuche zunächst nicht darauf ankommt, wann und von wem die vorgetragenen Lehren aufgestellt worden sind. Dabei unterschätze ich keineswegs die hohe Bedeutung, welche die Kenntniss der historischen Entwickelung für das Verständniss unserer heutigen Ansichten hat, wie dies der Gang meiner Darstellung in mehreren Capiteln deutlich zeigt. Uebrigens findet man zahlreiche für die theoretische Chemie wichtige Abhandlungen in den speciellen Theilen dieses Lehrbuches bei der Besprechung von Thatsachen citirt, welche mit theoretischen Betrachtungen verknüpft sind.

Die im Laufe der Darstellung in diesem Theile angeführten Thatsachen sind im Allgemeinen nur als Beispiele zu betrachten. Tabellen und sonstige Zusammenstellungen machen daher nur soweit auf Vollständigkeit Anspruch, als dies der jeweilige Zweck erfordert. Genauere Angaben über einzelne experimentelle Resultate müssen in den speciellen Theilen dieses Lehrbuches gesucht werden.

Heidelberg, im Januar 1885.

Der Verfasser.

INHALTSÜBERSICHT.

Von den chemischen Vorgängen.

THEORETISCHE CHEMIE.

Einleitung.

Der Gegenstand der Chemie sind die stofflichen Verschiedenheiten der Naturkörper, eine Fülle von Erscheinungen, wie kaum auf einem anderen Gebiete der Naturforschung. Zwischen dem ungeheuer reichen und mannigfaltigen Beobachtungsmaterial, welches nothwendig schon in zwei Theile, die anorganische und die organische Chemie getrennt werden muss, bleibt kein Platz für eine gebührende Berücksichtigung der allgemeineren theoretischen Ergebnisse. Und doch bildet die Erkenntniss des Zusammenhanges der Erscheinungen, und nicht die Beobachtung und Beschreibung einzelner Thatsachen, das höchste Ziel aller Naturwissenschaft. Den beschreibenden Theilen muss daher ein theoretischer Theil, die theoretische und physikalische Chemie, zur Seite gestellt werden.

Die Aufgabe der theoretischen Forschung ist es, das Gemeinsame und Gesetzmässige in den thatsächlich festgestellten Erscheinungen aufzusuchen, den Zusammenhang der verschiedenartigen Erscheinungen zu erkennen, die verwickelteren Vorgänge in möglichst einfache, dem Verständniss näher liegende zu zerlegen, und schliesslich die einzelnen Erscheinungen zu erklären, d. h. dieselben als nothwendige Folge der allgemeinen, erkannten oder vorausgesetzten (hypothetischen), gesetzmässigen Beziehungen darzustellen.

Die theoretische Chemie hat einige sehr umfassende Ergebnisse aufzuweisen, namentlich die stöchiometrischen Gesetze und die Constitutionslehre. In den speciellen Theilen bilden solche Ergebnisse die Grundlage der Systematik; in dem theoretischen Theile müssen dieselben an sich Gegenstand der Betrachtung werden.

Zahlreiche andere Gesetzmässigkeiten beziehen sich auf einen engeren Kreis von Thatsachen. Die chemischen Erscheinungen sind offenbar ihrem Wesen nach äusserst complicirt. Der theoretischen Forschung ist es bis-

her nur unvollkommen gelungen, sie tiefergehend zu zergliedern. Aber nur von möglichst einfachen Vorgängen können wir erwarten, dass sie uns ihre wahre Natur errathen lassen und uns zur Erkenntniss wirklicher allgemeingültiger Naturgesetze führen. Die theoretische Chemie ist daher in den meisten Fällen nicht weiter gelangt, als bis zur Aufstellung sogenannter empirischer Gesetze, die nichts anderes sind, als ein kurzer Ausdruck für den thatsächlich erkannten Zusammenhang einer Reihe von Erscheinungen, der vermuthlich stets nur einen Theil der Wahrheit oder eine rohe Annäherung an dieselbe giebt und der deshalb keine Gültigkeit beanspruchen kann über die Thatsachen hinaus, aus welchen er abgeleitet ist. Auf solche empirische Gesetzmässigkeiten kann bei der Beschreibung der betreffenden Thatsachen im speciellen Theil wohl hingewiesen werden; allein sie verschwinden dort zwischen der Masse des thatsächlichen Materiales, und eine gesonderte übersichtliche Wiederholung in dem allgemeinen Theile bleibt nothwendig.

Zur Erklärung der chemischen Erscheinungen reichen die Gesetzmässigkeiten, welche sich aus den beobachteten Thatsachen allein durch Induction ableiten lassen, nicht aus. Wo daher nicht anderweitig erkannte allgemeingültige Naturgesetze eintreten, müssen den deductiven Erklärungsversuchen Hypothesen zu Grunde gelegt werden. Von letzterem Auskunftsmittel hat die theoretische Chemie reichlich Gebrauch gemacht und nicht zu ihrem Schaden, obgleich man sie oft genug darüber getadelt hat. Eine passend gewählte und richtig angewendete Hypothese leistet in den Naturwissenschaften genau dieselben Dienste, wie eine empirisch erkannte Gesetzmässigkeit. Sie hilft eine Gruppe verwandter Erscheinungen zusammenzufassen und deren Beziehungen zu einander kurz auszudrücken; sie macht auf analoge Erscheinungen aufmerksam und regt stets zu neuen Forschungen an. Sie stürzt aber von selbst zusammen, sobald sie mit neuen Erfahrungen unvereinbar wird. Je grösser dagegen die Zahl der Thatsachen ist, welche die aus einer Hypothese gezogenen Folgerungen bestätigen, desto grösser wird ihre Wahrscheinlichkeit. Mehr als die grösste Wahrscheinlichkeit kann aber weder eine Hypothese, noch ein Naturgesetz beanspruchen. Denn alle zustimmende Erfahrung der Vergangenheit kann durch zukünftige widersprechende Erfahrungen ausgeglichen werden und alle Erkenntniss in den Naturwissenschaften ruht nur auf Erfahrung.

Die umfassenderen Gesetze und Hypothesen, auf welche die Chemie ihre Erklärungen stützt, bilden den Grundstock der theoretischen Chemie, an den sich ungezwungen Anderes anlehnt, was über die einzelnen Thatsachen hinaus von Interesse ist, vor Allem auch die Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Erscheinungen.

Die Physik im Gegensatze zur Chemie behandelt die Verschiedenheiten in dem Zustande der Stoffe. Nun ist aber von vornherein wahrscheinlich, dass die engsten Beziehungen stattfinden müssen zwischen dem Zustande, welchen ein Stoff unter gegebenen Bedingungen annimmt, und der Natur des Stoffes, d. h. mit anderen Worten, zwischen den chemischen und den physikalischen Eigenschaften. In der That sind solche Beziehungen vielfach aufgefunden worden. Die ausführliche Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse in dieser Richtung füllt für sich einen hervorragenden Abschnitt der theoretischen Chemie. Manches dahin Ge-

hörige muss aber noch an anderen Stellen erwähnt werden, wo es zur Entscheidung bedeutsamer Fragen wesentlich beiträgt.

Die Erfahrung lehrt weiter, dass die stofflichen Veränderungen, die chemischen Vorgänge, stets von Aenderungen des Zustandes, von physikalischen Erscheinungen, begleitet sind. Das nähere Studium setzt ausser Zweifel, dass dies nicht auf Zufall beruht, sondern auf ursächlichem Zusammenhang. Die chemischen Vorgänge werden dadurch unter die Herrschaft physikalischer Gesetze gebracht, welche tiefe Einblicke in die Natur jener Vorgänge gestatten. Den betreffenden physikalischen Gesetzen und ihren Anwendungen auf chemische Erscheinungen muss daher auch ein Platz in dem allgemeinen Theile der Chemie eingeräumt werden.

Das breite Zwischengebiet, auf welchem sich Physik und Chemie begegnen, hat man passend als physikalische Chemie bezeichnet. Dasselbe gehört wohl seinem Inhalte nach zur Chemie, allein nach physikalischen Methoden, mit den Hülfsmitteln der Physik wird es bebaut. Einige der wichtigsten Lehrsätze der theoretischen Chemie haben auf diesem Zwischengebiete ihr Fundament, und es ist mit Sicherheit zu erwarten, dass von dort her auch in Zukunft neue Aufschlüsse über das Wesen der chemischen Erscheinungen öfter kommen werden. Denn man hat heute schon erkannt, dass sehr viele chemische Erscheinungen, die wir als Veränderungen der Stoffe selbst ansehen, in Wahrheit auf eine Aenderung in dem Zustande der Stoffe sich zurückführen lassen, und vermuthlich giebt es überhaupt keine Veränderungen der Naturkörper als physikalische, die den Zustand unveränderlicher Stoffe treffen. Als letztes Ziel der theoretischen Chemie erscheint es sonach, alle chemischen Erscheinungen aus den einfachsten physikalischen Gesetzen zu erklären.

Noch aus einem anderen Grunde muss aber der Chemie durch die Verbündung mit der Physik nothwendig Vortheil erwachsen. Die physikalischen Erscheinungen lassen sich meistens mit Maass und Zahl verfolgen und dadurch der Rechnung zugänglich machen. Dieser Anwendbarkeit der Mathematik auf ihrem Gebiete verdankt die Physik die grosse Entwickelung ihrer Theorien, durch welche sie die Chemie so weit überragt. Die chemischen Eigenschaften lassen sich bis heute nur selten unmittelbar messen. Wohl aber wird die Messung möglich, wenn man die engen Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Erscheinungen beachtet, wenn man die Aenderung der messbaren physikalischen Eigenschaften als Maassstab benutzt für die Aenderungen der chemischen Eigenschaften, die der Messung unzugänglich sind. Die Wichtigkeit dieses glücklichen Umstandes kann kaum überschätzt werden; er bringt uns auf den einzig möglichen Weg nach dem Endziel der wissenschaftlichen Chemie. Denn ohne die Anwendung der Mathematik, dieses mächtigsten Werkzeuges der Naturforschung, dürfen wir nimmer hoffen, die so sehr verwickelten chemischen Vorgänge ihrem Wesen nach zu enträthseln.

Die folgende Darstellung der theoretischen Chemie zerfällt in zwei Abschnitte. Der erste Abschnitt handelt von den chemischen Eigenschaften der Stoffe, der zweite von den chemischen Vorgängen. Einzelne Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften, die in den ersten Abschnitt gehören würden, sind ausgeschieden. Sie sollen in der dritten Abtheilung dieses Bandes für sich ausführlicher dargestellt werden. Die Thermochemie ist in dem zweiten Abschnitte behandelt.

Von den chemischen Eigenschaften.

Das Wesen der stofflichen Verschiedenheiten.

1. Als Gegenstand der Chemie wurden in der Einleitung bereits die stofflichen Verschiedenheiten der Naturkörper bezeichnet. Festzustellen, welche Körper von gleichem, welche von verschiedenem Stoffe sind, und worauf die Verschiedenheit der Stoffe beruht, ist die erste Aufgabe der theoretischen Chemie.

2. Verschiedene Stoffe haben im Allgemeinen auch verschiedene Eigenschaften. Aber die Verschiedenheit der Eigenschaften allein beweist noch nicht die Verschiedenheit der Stoffe. Denn die Eigenschaften desselben Stoffes können, je nach den äusseren Einflüssen, welchen derselbe unterliegt, sehr verschieden sein. Flüssiges Wasser z. B. ändert unter dem Einflusse wechselnder Temperatur seine Dichtigkeit und kann fest oder gasförmig werden. Ein Glasstück ändert durch mechanischen Druck seine Gestalt, seine Dichte und sein Verhalten gegen einen durchgehenden Lichtstrahl, oder es wird elektrisch, wenn man es mit gewissen anderen Stoffen reibt. Eisen wird magnetisch in der Nähe eines Magneten, oder wenn es von einem galvanischen Strome umflossen wird u. s. w. Man bezeichnet solche Aenderungen in dem Zustande eines Stoffes als physikalische, weil die Physik die Verschiedenheiten in dem Zustande der Stoffe zum Gegenstande hat. Die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes ermitteln heisst: aufsuchen, welche Zustände derselbe unter verschiedenen Bedingungen oder Einflüssen annimmt.

3. Ein und derselbe Stoff nimmt in der Regel unter den gleichen Bedingungen auch den gleichen Zustand wieder an. Verschiedenheit des Zustandes unter gleichen Bedingungen deutet darum auf eine Verschiedenheit der Stoffe, und die Kenntniss der physikalischen Eigenschaften gewährt ein bequemes und ungemein häufig angewandtes Mittel, um Gleichheit oder Verschiedenheit zweier

Stoffe zu constatiren. Der Siedepunkt und Schmelzpunkt, das specifische Gewicht, die Krystallform etc. dienen, wie bekannt, in allen Theilen der speciellen Chemie dazu, einen bestimmten Stoff zu charakterisiren und von anderen zu unterscheiden.

4. Das Mittel reicht jedoch nicht in allen Fällen aus, da es Stoffe giebt, welche ausnahmsweise unter gleichen Bedingungen verschiedene Zustände beibehalten können. Phosphor, Kohlenstoff, Jodquecksilber, kohlensaurer Kalk etc. bieten Beispiele solcher Stoffe, die je nach der Art ihrer Entstehung mehr oder weniger verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen. Bei dem kohlensauren Kalke äussert sich die Verschiedenheit nur in der Krystallform und in einigen damit zusammenhängenden Eigenschaften, bei Jodquecksilber auch noch durch die Farbe. Dagegen sind die Unterschiede zwischen Holzkohle und Diamant oder gar zwischen rothem und gewöhnlichem Phosphor so gross, als sie zwischen wirklich verschiedenen Stoffen nur sein können. Der gewöhnliche Phosphor ist eine gelbliche, fast farblose, durchscheinend krystallinische Masse, bei mittlerer Temperatur von wachsartiger Consistenz, die bei 43° schmilzt und bei 290° siedet und unverändert destillirt, wenn man Luftzutritt abhält. An freier Luft dagegen entzündet er sich leicht durch Reibung, oder wenige Grade über dem Schmelzpunkte von selbst. Der rothe Phosphor dagegen ist amorph undurchsichtig, metallglänzend, spröde und zerreiblich, viel schwerer und härter als der gelbe Phosphor. Er entzündet sich nicht durch Reibung, und beim Erhitzen erst gegen 240°, schmilzt nicht, verdampft aber gegen 300° und geht dabei in die gelbe Modification über. Man würde nach den physikalischen Eigenschaften wohl sicher den rothen und den gewöhnlichen Phosphor für zwei verschiedene Stoffe halten, wenn man nicht andere Gründe hätte, sie als stofflich gleich und nur dem Zustande nach verschieden zu betrachten.

5. Man kann indess durch äussere Einflüsse nicht nur vorübergehend den Zustand der Stoffe, sondern auch die Stoffe selbst bleibend verändern. Man spricht in diesem Falle von einer chemischen Veränderung. Die Mittel, welche uns zu Gebote stehen, um chemische Veränderungen hervorzubringen, sind zum Theil physikalische. Durch Wärme z. B., namentlich durch hochgesteigerte Temperatur, werden die meisten organischen Substanzen gebräunt und verkohlt und zum Theil in flüssige oder gasige Stoffe umgewandelt, die durchaus verschieden von der ursprünglichen Substanz sich verhalten und nicht in diese zurückverwandelt werden können. Aehnlich lassen sich durch den elektrischen Strom oder durch das Licht stoffliche Veränderungen hervorbringen. Die meisten solcher Veränderungen jedoch werden durch die Einwirkung verschiedener Stoffe auf einander, durch chemische Reactionen hervorgebracht. Als Beispiele chemischer Reactionen verschiedener Art sei erinnert an die Verbrennung von Kohle oder Fett, das Rosten von Eisen durch die Einwirkung des Sauerstoffs und die Feuchtigkeit der Luft, das Auflösen von Zink in wässeriger Schwefelsäure, das Auskrystallisiren des gebildeten Zinkvitriols aus dieser Lösung, das Auflösen von Chlorbaryum in Wasser, das Ausfällen des festen Baryumsulfats durch Schwefelsäure etc. etc.

6. Bei der Mischung verschiedener Stoffe findet nicht immer eine chemische Einwirkung statt, und nicht immer lässt sich leicht und sicher constatiren, ob eine stoffliche Veränderung eingetreten ist oder nicht. Aber alle Stoffe können durch geeignete Einflüsse chemisch verändert werden. Einen Stoff chemisch untersuchen oder seine chemischen Eigenschaften ermitteln, heisst: feststellen ob und wie sich derselbe unter verschiedenartigen Einflüssen stofflich verändert.

7. Die chemischen Eigenschaften dienen vorzugsweise zur Entscheidung darüber, ob zwei Stoffe gleich sind oder verschieden. Stofflich verschieden nennt man solche Körper, die unter den gleichen Einflüssen verschiedene chemische Veränderungen erleiden. Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften bedingt zwar in der Regel auch grössere oder geringere Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften. Aber umgekehrt können auch, wie gezeigt wurde, zwei Körper physikalisch total verschieden sein, die wir, nach ihren chemischen Eigenschaften, für stofflich gleich halten müssen. Rother und gelber Phosphor liefert bei der Verbrennung dieselbe Phosphorsäure, Holzkohle und Diamant dieselbe Kohlensäure und darum werden sie, trotz der grossen physikalischen Unterschiede, nicht für stofflich verschieden, sondern als verschiedene Modificationen des gleichen Stoffes angesehen. Die chemischen Eigenschaften entscheiden in solchen Fällen endgültig über Gleichheit oder Verschiedenheit zweier Stoffe, und man gebraucht demgemäss den Ausdruck chemisch verschieden als gleichbedeutend mit stofflich verschieden. Die physikalischen Eigenschaften sind darum nicht minder unentbehrlich, denn meistens genügen sie dennoch allein, um stoffliche Gleichheit oder Verschiedenheit zu erkennen und häufig genug weisen sie auf wichtige stoffliche Verschiedenheiten hin, die nachträglich durch schärfere chemische Untersuchung festgestellt werden. Die Kenntniss aller Eigenschaften sichert erst die richtige Entscheidung, ob zwei Stoffe gleich sind oder verschieden.

8. Um in das Wesen der stofflichen Verschiedenheiten näheren Einblick zu erlangen, müssen wir die Vorgänge näher betrachten, welche uns die chemischen Eigenschaften enthüllen, indem sie stoffliche Veränderungen hervorbringen. Der Verlauf solcher Vorgänge und die Mittel und Umstände, durch welche sie eingeleitet werden, kommen hier noch nicht in Betracht, sondern nur ihr Resultat. Wir finden in dieser Beziehung, dass man unterscheiden kann zwischen Zersetzungen, Verbindungen und Umsetzungen oder Umwandlungen. Zersetzung findet statt, wenn aus einem Stoffe zwei oder mehrere ungleichartige entstehen, z. B. aus Wasser durch den elektrischen Strom Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus kohlensaurem Kalk durch Hitze kaustischer Kalk und Kohlensäure. Verbindung findet statt, wenn aus zwei oder mehreren ungleichartigen Stoffen ein neuer gleichartiger Stoff entsteht, z. B. aus Quecksilber und Schwefel Zinnober, oder aus Kohle und Sauerstoff Kohlensäure. Endlich Umsetzung oder Umwandlung nennt man es, wenn ebensoviele ungleichartige Stoffe neu entstehen, als bei dem chemischen Vorgange verschwinden; z. B. wenn

aus Chlornatrium und salpetersaurem Silber wieder zwei Salze, Salpeter und Chlorsilber, sich bilden. Umsetzung ist häufig von Verbindung oder Zersetzung begleitet, indem sich dabei auch die Anzahl der ungleichartigen Stoffe ändert. Schwefelsäure und Jodwasserstoff z. B. giebt schweflige Säure, Wasser und Jod. Dagegen kommt es selten vor, dass aus einem Stoffe durch Umwandlung nur ein einziger anderer chemisch verschiedener Stoff entsteht. Ein Beispiel bietet das cyansaure Ammoniak, welches sich in Harnstoff umwandeln kann.

9. Durch geeignete Mittel können wir jeden bekannten Stoff in irgend einer Weise chemisch verändern, aber es gelingt nicht, jede beliebige stoffliche Veränderung hervorzubringen. Die Alchemisten haben sich bekanntlich Jahrhunderte lang abgemüht, unedle Metalle in Gold zu verwandeln, ohne Erfolg. Man kann heute durch Zusammenschmelzen verschiedener Metalle, z. B. Kupfer und Aluminium, Legirungen herstellen, die äusserlich dem Golde sehr ähnlich sind. Aber chemisch bleiben sie immer davon verschieden. In Säuren aufgelöst, geben die Legirungen nichts Anderes, als eine Mischung derjenigen Stoffe, die aus den beiden getrennten Metallen unter gleichen Umständen auch entstehen würden, und durch passende Reactionen kann man Kupfer und Aluminium selbst mit ihren unveränderten Eigenschaften daraus wieder herstellen. Wirkliches Gold lässt sich auf chemischem Wege nur gewinnen aus einer beschränkten Anzahl ganz bestimmter Stoffe und zwar ausschliesslich aus solchen, die sich selbst aus metallischem Golde durch Einwirkung passender Substanzen wieder herstellen lassen. Diese Erfahrung lässt sich nur in einem Sinne deuten. Das Gold muss in jenen Stoffen bereits in irgend einer Form enthalten sein, gemischt mit anderen Stoffen, welche seine Eigenschaften unkenntlich machen, ähnlich wie Kupfer und Aluminium in jener Legirung enthalten sind.

10. Dieselbe Erfahrung macht aber die Chemie nicht nur beim Golde, sondern immer und immer wieder bei den verschiedensten Stoffen. Wir können Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzen, und was wir auch geschehen lassen, wir erhalten stets nur Wasserstoff und Sauerstoff und niemals andere Stoffe. Wohl erscheint bei chemischen Vorgängen, bei welchen Wasser verschwindet, bald nur der eine, bald nur der andere, bald keiner jener Stoffe unmittelbar. Dann aber entstehen stets Producte, aus welchen durch geeignete Behandlung wieder Wasserstoff und Sauerstoff, oder Wasser selbst, sich herstellen lassen. Lässt man Chlor auf Wasser einwirken, so entsteht unter passenden Umständen Sauerstoff und Salzsäure. Aber aus der Salzsäure lässt sich leicht, durch Einwirkung von Zink z. B., auch Wasserstoff erzeugen. — Durch glühendes Eisen entsteht aus Wasser Wasserstoff neben Eisenoxyd. Wir wissen aber, dass aus dem Eisenoxyd der fehlende Sauerstoff gewonnen werden könnte. Das Eisenoxyd hat sich in diesem Falle aus Eisen durch Vereinigung mit Sauerstoff aus dem Wasser gebildet und es entsteht immer nur aus Eisen und Sauerstoff, sei es aus diesen beiden Stoffen selbst durch Verbrennung z. B. oder aber aus anderen Stoffen, die Eisen und Sauerstoff zu erzeugen gestatten. Unter Anderem bildet sich z. B. Eisenoxyd durch Glühen aus dem sogenannten Eisenvitriol. Aber Eisenvitriol entsteht aus Eisen durch

Auflösen in Schwefelsäure, von der wir wissen, dass sie Sauerstoff abgeben kann, oder durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Schwefeleisen, welches durch Verbindung von Schwefel und Eisen sich herstellen lässt. — Alkohol giebt bei der Verbrennung mit Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser. Wir können den Alkohol in der verschiedensten Weise sich mit anderen Stoffen umsetzen lassen und Substanzen von ganz verschiedenen Eigenschaften daraus darstellen, Essigsäure, Aldehyd, Chloräthyl, Aethylwasserstoff u. s. w., aber niemals entstehen daraus Stoffe, welche nicht durch Einwirkung von Sauerstoff auch schliesslich unter Anderem Kohlensäure und Wasser aus sich erzeugen liessen.

Aus diesen Beispielen geht deutlich hervor, dass man durch kein bekanntes Mittel einen bestimmten Stoff in jeden beliebigen anderen umwandeln kann. Aber man kann eine stoffliche Veränderung, die einmal durch ganz bestimmte Mittel sich hervorbringen liess, häufig auf ganz anderen Wegen durch ganz andere Einflüsse und durch ganz verschiedene Zwischenzustände hindurch zu Stande bringen. Es zeigt sich ganz allgemein, dass die Natur der Stoffe, welche wir erzeugen können, nicht wesentlich abhängt von der Art der Vorgänge, durch welche sie erzeugt werden, sondern nur von der Natur der Stoffe, von welchen man ausgeht.

11. Diese Erfahrungen lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass bei chemischen Vorgängen keine wirkliche Umwandlung eines Stoffes in einen anderen stattfindet. Man muss annehmen, die unendlich mannigfaltigen stofflichen Verschiedenheiten, welche die Chemie kennen lehrt, seien dadurch hervorgebracht, dass eine Anzahl unveränderlicher Stoffe in der verschiedensten Weise miteinander gemischt sind. Bei chemischen Zersetzungen werden zusammengesetzte Stoffe in einfachere zerlegt, bei Verbindungen vereinigen sich einfachere und bilden zusammengesetztere Stoffe. Bei Umsetzungen endlich gruppiren sich die Bestandtheile zusammengesetzter Stoffe in anderer Weise.

12. Die einfacheren Stoffe, welche Bestandtheile eines zusammengesetzteren sind, müssen freilich darin in besonderer, eigenthümlicher Weise vereinigt sein, ganz anders als in einem mechanischen Gemenge, auch wenn dessen Bestandtheile noch so innig gemischt sind. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass ein zusammengesetzter Stoff sich gegen mechanische Einflüsse völlig gleichartig verhält und dass die Eigenschaften der Bestandtheile stets mehr oder weniger verschwunden und dafür neue oft ganz verschiedene an den Tag getreten sind. Man nennt einen solchen zusammengesetzten Stoff, der völlig homogen erscheint, und bei welchem die Eigenschaften der Bestandtheile nicht mehr unverändert erkennbar sind, eine chemische Verbindung.

Der Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und einer mechanischen Mischung wird am besten durch das classische Beispiel des Zinnobers illustrirt. Dieser prächtig rothe, fein krystallinische Stoff ist eine chemische Verbindung des gelben, spröden, brennbaren Schwefels und des metallglänzenden flüssigen Quecksilbers. Von den Eigenschaften dieser Bestandtheile lässt sich aber gar nichts in der Verbindung mehr wieder-

finden. Aus einem Gemenge derselben Bestandtheile, selbst wenn es so innig gemischt wäre, dass auch das Mikroskop die ungleichartigen Stoffe nicht mehr erkennen liesse, müsste sich doch durch Schlämmen das specifisch schwere Quecksilber von dem leichten Schwefel trennen lassen, oder der Schwefel müsste durch geeignete Lösungsmittel, z. B. durch Schwefelkohlenstoff, aus der Mischung ausgezogen werden können. Bei dem Zinnober hilft jedoch kein solches Mittel. Nur durch chemische Veränderungen kann daraus wieder Schwefel und Quecksilber hergestellt werden.

13. Solche augenfällige Beispiele für den Unterschied von chemischen Mischungen und mechanischen Gemengen giebt es noch übergenug. Aber es muss hinzugefügt werden, dass es nicht immer so leicht ist zu entscheiden, ob man eine chemische Verbindung oder ein Gemenge vor sich hat. Wasser und Alkohol z. B. vereinigen sich in beliebigem Mengenverhältniss zu einem gleichartigen Ganzen, in welchem die meisten Eigenschaften der beiden Bestandtheile sich noch erkennen lassen. Wie ein einfaches Gemenge verhält es sich jedoch nicht in jeder Beziehung, namentlich nicht in den physikalischen Eigenschaften. Es ist z. B. die Dampfspannung kleiner als die Summe der Dampfspannungen der beiden Bestandtheile bei derselben Temperatur und ebenso das Volum kleiner als die Summe der Volume der Bestandtheile vor der Mischung. Eine Einwirkung der Bestandtheile auf einander findet daher ohne Zweifel statt, auch wenn sie in den chemischen Eigenschaften sich nicht bemerklich macht. Man betrachtet es als ein Zeichen, dass zwei Flüssigkeiten eine chemische Verbindung eingegangen sind, wenn dieselben sich überhaupt zu einem gleichartigen Ganzen mischen und sich nicht, wie Oel und Wasser, über einander lagern, auch wenn sonst kaum eine Aenderung der Eigenschaft bemerklich ist. Dies gilt jedoch nur für tropfbare Flüssigkeiten, nicht auch für Gase. Verschiedene Gase mischen sich stets zu einem gleichartigen Ganzen, auch wenn sie keine chemische Verbindung eingehen. Sie behalten dann aber, wie z. B. der Sauerstoff und der Stickstoff der Luft, ihre sämmtlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die man überhaupt untersuchen kann, vollständig bei, ihre Dichte und Spannung, ihr Diffusionsvermögen, ihr Lichtbrechungsvermögen, ihre Absorptionscoefficienten etc.

14. Zwischen den angeführten extremen Fällen liesse sich leicht eine Stufenleiter von Beispielen einfügen, die unmerklich hinüber führte von der ausgesprochenen chemischen Verbindung, in der jede Spur von den Eigenschaften der Bestandtheile verwischt ist, bis zur Gasmischung und zum mechanischen Gemenge, wo alle Eigenschaften unverändert erhalten sind. Nur dann ist noch ein Sprung in dieser Reihe zu erkennen, wenn man die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen quantitativ untersucht.

15. Die Betrachtung der Gewichtsverhältnisse bei chemischen Vorgängen lehrt aber zunächst noch etwas Anderes. Das Gewicht ist die einzige Eigenschaft der Stoffe, welche durch die dem Chemiker zu Gebote stehenden Mittel nicht verändert werden kann. Wenn wir vor einem chemischen Vorgange, während und nach demselben die betheiligten Stoffe wiegen, so finden wir stets die-

selbe Gewichtssumme, welche Veränderungen in der Zusammensetzung und in den sonstigen Eigenschaften auch stattgefunden haben mögen. Und ebenso, wenn wir einen einzelnen bestimmten Stoff den verschiedensten physikalischen und chemischen Einflüssen unterwerfen, denselben in chemische Verbindungen als Bestandtheil einführen oder sonst beliebig verändern, so finden wir stets wieder dasselbe Gewicht, sobald wir den Stoff nur wieder vollständig sammeln und von anderen Stoffen isoliren. Wenn wir z. B. Wasser zersetzen, so wiegen der entstandene Wasserstoff und Sauerstoff zusammen gerade so viel als vorher das verschwundene Wasser gewogen hatte, oder wenn wir Alkohol verbrennen, so wiegen die Verbrennungsproducte, Wasser und Kohlensäure, zusammen gerade so viel als vorher der Alkohol sammt dem verzehrten Sauerstoff, oder wenn wir eine Quantität metallischen Goldes in Königswasser auflösen, verschiedene chemische Verbindungen des Goldes darstellen, und schliesslich wieder alles Gold in den metallischen Zustand überführen und sammeln, so finden wir dasselbe Gewicht wie vorher.

16. Es ist nützlich darauf hinzuweisen, dass bei der wirklichen Ausführung solcher Versuche die Uebereinstimmung der Gewichte niemals eine absolute sein wird. Unsere chemischen Manipulationen sind immer mit Stoffverlusten verbunden und unsere Wagen und Wägungen mit Fehlern behaftet. Aber die Erfahrung lehrt, dass jene Uebereinstimmung um so grösser wird, je vorsichtiger wir arbeiten und je empfindlicher unsere Wagen sind, und daraus ziehen wir den berechtigten Schluss, dass bei ganz vollkommenem Verfahren die Gewichtsdifferenzen gänzlich verschwinden würden.

Es giebt keine bessere Prüfung, auch bei anderen Naturgesetzen nicht; denn unsere wissenschaftlichen Methoden und Instrumente sind in keinem Falle von Mängeln und Fehlern frei. Der Satz, dass durch chemische und physikalische Vorgänge das Gewicht der Stoffe weder vermehrt noch vermindert werden kann, lässt sich daher gerade so sicher durch Beobachtung begründen, wie irgend ein anderes Princip in den Naturwissenschaften.

17. Das Gewicht eines Stoffes betrachten wir als ein Maass für seine Quantität oder seine Masse. Die besprochenen Thatsachen lehren daher, dass die Quantität der Stoffe eine unveränderliche Grösse ist. Dieser Erfahrungssatz, der als das Princip der Unzerstörbarkeit der Materie bezeichnet wird, bildet eine der grössten Errungenschaften nicht nur der Chemie, sondern der gesammten Naturwissenschaft.

Als Entdecker derselben muss Lavoisier bezeichnet werden. Durch Lavoisier haben die Chemiker überhaupt erst den richtigen Gebrauch der Wage gelernt, und seit jener Zeit bildet das Princip der Unzerstörbarkeit des Stoffes den Grundpfeiler aller chemischen Forschungen. Es lässt sich kaum eine chemische Untersuchung durchführen, ohne von jenem Princip Gebrauch zu machen, denn jede der Reactionsgleichungen (§. 71), durch welche wir die Gewichtsbeziehungen bei chemischen Vorgängen darzustellen pflegen, ist nur gültig durch jenes Princip, und jede Analyse einer chemischen Verbindung setzt voraus, dass die Stoffe, welche wir als Bestandtheile dabei finden, nicht zerstört und nicht erschaffen werden können.

18. Die Beziehung des Princips der Unzerstörbarkeit der Materie zu der Annahme über das Wesen der stofflichen Verschiedenheiten, die wir schon vorher aus qualitativen Erscheinungen abgeleitet haben, liegt auf der Hand. Diese Annahme behauptete, dass die stofflichen Veränderungen nicht auf Umwandlung, sondern nur auf Aenderung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen beruhen, und dass in einer chemischen Verbindung, trotz der oft völlig veränderten Eigenschaften, diejenigen Bestandtheile noch enthalten seien, aus denen die Verbindung entstanden ist. Jenes Princip aber lehrt, dass in der That wenigstens eine Eigenschaft der Bestandtheile, ihr Gewicht, sich in der Verbindung stets noch unverändert erkennen lässt, — eine unzweideutige Bestätigung der dargelegten Auffassung stofflicher Verschiedenheit.

19. Welche unter den bekannten Stoffen sind nun die einfachsten, aus denen sich alle anderen zusammensetzen? Seit den ältesten Zeiten beschäftigte diese Frage den Forschungsgeist der Menschen und im Alterthume schon wird der Name Element gebraucht, mit welchem wir noch heute einen solchen einfachsten Grundstoff bezeichnen. Die Elemente des Aristoteles, Feuer, Wasser, Luft und Erde, leben noch in unserem poetischen Sprachschatze fort, und im Laufe der Zeit sind die verschiedensten Stoffe und Dinge als Elemente angesprochen worden, je nach dem Stande der Erfahrung und der Richtung des Fluges der Phantasie. In unserem heutigen Sinne konnte die Beantwortung der Frage jedoch erst seit Lavoisier versucht werden, nachdem der richtige Gebrauch der Wage in der Chemie eingebürgert war. Bis zu Lavoisier wurden z. B. die Metalloxyde, die damals sogenannten Metallkalke, für einfacher angesehen, als die Metalle selbst. Man wusste zwar vielfach, dass die Metalle beim Verkalken schwerer werden, aber man beachtete das Gewicht bei chemischen Untersuchungen meist als etwas Nebensächliches, und übersah dadurch, was uns heute völlig selbstverständlich erscheint, dass das Ganze schwerer sein muss als seine Theile. Nur die quantitative chemische Untersuchung kann endgültig entscheiden, welche Stoffe zusammengesetzter, welche einfacher sind. Zusammengesetzt ist jeder Stoff, aus dem sich zwei oder mehr ungleichartige Stoffe darstellen lassen, von denen jeder für sich weniger wiegt, welche aber alle zusammen ebensoviel wiegen, als jener Stoff selbst vor der Zerlegung gewogen hatte. Als einfache Stoffe oder Elemente sehen wir dagegen alle diejenigen an, welche nicht in solcher Weise zerlegt werden können, welche überhaupt nur dadurch chemisch verändert werden können, dass man sie in eine Verbindung mit anderen Stoffen einführt, die dann entsprechend mehr wiegt als der einfache Stoff.

20. Die Chemie behauptet nicht, dass diejenigen Stoffe, welche heute als Elemente angesehen werden müssen, wirklich die letzten unzerlegbaren Grundstoffe seien. Sie sind nur unzerlegbar für die uns heute zu Gebote stehenden Mittel. Die Geschichte lehrt, dass diese Mittel allmälig stets verbessert worden sind, und dass es häufig gelang, Stoffe zu zerlegen, welche bis dahin für unzerlegbar gelten mussten. Gleichzeitig wurden auch die Methoden zur Unterscheidung und Auffindung bisher unbekannter Stoffe stets vollkommener und aus beiden

Ursachen hat die Zahl der Elemente bis heute stets zugenommen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass fernere Fortschritte uns lehren werden, die heute als einfach betrachteten Stoffe noch weiter zu zerlegen, und dass in Folge dessen die Zahl der Elemente in Zukunft wieder kleiner wird.

Heute kennt man gegen 70 Stoffe, die als Elemente betrachtet werden. Im Folgenden sind die Namen dieser Elemente, mit Ausnahme einiger jüngst entdeckter, deren Existenz vielleicht noch zweifelhaft ist, aufgeführt, sammt den Namen der Entdecker und der Zeit der Entdeckung. Dazu ist aber Folgendes zu bemerken. Es kam sehr häufig in der Geschichte der Chemie vor, dass man diejenigen Stoffe, welche wir jetzt als Verbindungen eines bestimmten Elementes ansehen, von anderen unterscheiden konnte, lange bevor man dieses Element selbst isolirt darstellen lernte. Die beiden fixen Alkalien, Kali und Natron, unterschied man bestimmt seit 1736, aber erst 1807 stellte H. Davy die Metalle dar, welche darin enthalten sind. Aus den Verbindungen des Fluors ist es bis heute noch nicht gelungen, das Element selbst zu isoliren, welches darin angenommen werden muss, weil sich dieselben von den Verbindungen aller bekannten Elemente verschieden verhalten. Die Entdeckung eines Elementes ist darum häufig richtiger schon von der Zeit zu datiren, wo zuerst seine Verbindungen von anderen unterschieden wurden. In dieser Weise sind öfter die Angaben der folgenden Zusammenstellung zu verstehen. In den wichtigsten Fällen ist die Zeit der Isolirung des Elementes neben der Zeit der ersten Unterscheidung seiner Verbindungen angegeben.

Aluminium	Wöhler 1827; Thonerde von Kalkerde unterschieden, Marggraf 1754.
Antimon	Von Basilius Valentinus erwähnt 1490.
Arsen	Brandt 1733.
Baryum	Berzelius 1808; Baryterde, Scheele 1774.
Beryllium	Wöhler 1828; Beryllerde, Vauquelin 1798.
Blei	Im Alterthume bekannt.
Bor	Gay-Lussac und Thenard 1808; Borax, Homberg 1702.
Brom	Balard 1826.
Cadmium	Strohmeyer 1818.
Cäsium	Bunsen 1859.
Calcium	Davy 1808; siehe Aluminium und Magnesium.
Cer	Mosander 1839.
Chlor	Scheele 1774.
Chrom	Vauquelin 1797.
Didym	Mosander 1841.
Eisen	Im Alterthume bekannt.
Erbium	Mosander 1843.
Fluor	Fluorwasserstoff, Scheele 1771.
Gallium	Lecoq de Boisbaudran 1875.
Gold	Im Alterthume bekannt.
Indium	Reich und Richter 1863.
Jod	Courtois 1812.
Iridium	Smithson Tennant 1803.

Kalium	H. Davy 1807; Kali von Natron unterschieden, Duhamel 1736.
Kobalt	Brandt 1735.
Kohlenstoff	Im Alterthume bekannt.
Kupfer	Im Alterthume bekannt.
Lanthan	Mosander 1839.
Lithium	Lithion, Arfvedson 1817.
Magnesium	Davy 1808; Magnesia von Kalkerde unterschieden, Marggraf 1760.
Mangan	Gahn 1774.
Molybdän	Scheele 1778.
Natrium	H. Davy 1807; siehe Kalium.
Nickel	Cronstedt 1751.
Niob	H. Rose 1846.
Osmium	Smithson Tennant 1803.
Palladium	Wollaston 1803.
Phosphor	Brandt 1669.
Platin	Wood 1741.
Quecksilber	Im Alterthume bekannt.
Rhodium	Wollaston 1803.
Rubidium	Bunsen 1859.
Ruthenium	Claus 1844.
Sauerstoff	Priestley 1774.
Schwefel	Im Alterthume bekannt.
Selen	Berzelius 1817.
Silber	Im Alterthume bekannt.
Silicium	Berzelius 1810.
Stickstoff	Rutherford 1772.
Strontium	H. Davy 1808; Strontian, Hope 1793.
Tantal	Hatchett 1802.
Tellur	Müller von Reichenstein 1782.
Thallium	Crookes 1861.
Thorium	Berzelius 1828.
Titan	Gregor 1791.
Uran	Klaproth 1789.
Vanadin	Sefström 1830.
Wasserstoff	Cavendish 1806.
Wismuth	Agricola 1530.
Wolfram	d'Elhujart 1781.
Yttrium	Gadolin 1794 (Yttererde).
Zink	Paracelsus 1541.
Zinn	Im Alterthume bekannt.
Zirkonium	Klaproth 1789.

21. Aus diesen und vielleicht noch einigen anderen Elementen erscheinen alle übrigen bekannten Stoffe zusammengesetzt. Die unendliche Mannigfaltigkeit dieser Stoffe muss dadurch erklärt werden, dass sich die Elemente zu zweien oder zu mehreren nach verschiedenen Mengenverhältnissen mit einander chemisch verbinden können und dass in einer chemischen Verbindung die Eigenschaften der Bestandtheile alle mehr oder

weniger verändert sein können, mit Ausnahme des Gewichtes. Die Unveränderlichkeit des Gewichtes bestärkt diese Auffassung, die bereits aus qualitativen Erscheinungen mit Nothwendigkeit hervorgeht. Wir können, bis heute wenigstens, durch keine chemischen oder physikalischen Mittel ein Element in ein anderes verwandeln, und keine Verbindung daraus darstellen, die das Element nicht enthielte, und wir finden in derselben Verbindung immer dieselben Elemente, wie wir auch die Zerlegung ausführen mögen. Die Erfahrungen, welche in diesen Sätzen nochmals kurz zusammengefasst sind, führen zu einem wichtigen Schluss in Beziehung auf die Constitution der Materie, wie zunächst an einem Beispiel gezeigt werden möge. Wenn wir sehen, dass Zinnober niemals entsteht, wenn nicht vorher Schwefel und Quecksilber vorhanden war, und niemals verschwindet, ohne dass Schwefel und Quecksilber oder Verbindungen dieser Elemente auftreten, dass dabei die Gewichtsmenge dieser beiden Bestandtheile stets gleich ist derjenigen des entstandenen oder verschwundenen Zinnobers, und endlich, dass aus dieser Verbindung niemals ein anderer einfacher Stoff abgeschieden werden kann, so ist offenbar die einfachste Deutung solcher Thatsachen die, dass Schwefel und Quecksilber noch als solche in dem Zinnober enthalten sind. Das aber können wir uns nicht anders vorstellen, als dass sie räumlich getrennt darin enthalten sind. Wir wissen zwar, dass die feinste Theilung des Zinnobers, die wir erreichen können, immer noch gleichartige Zinnobertheilchen giebt; aber wir müssen, auf jene Kenntniss gestützt, dennoch annehmen, dass eine immer weiter fortgesetzte Theilung, die wir nur in Gedanken, nicht in Wirklichkeit ausführen können, schliesslich zu ungleichartigen Theilen, zu Schwefel und Quecksilber, führen müsste.

Derselbe Schluss wiederholt sich bei allen chemischen Verbindungen und wir müssen daher ganz allgemein annehmen, dass die Materie nicht ins Unendliche gleichartig theilbar ist, sondern aus discreten, räumlich getrennten Theilchen der Elemente besteht. Solche unendlich kleine Theilchen der einfachen Stoffe pflegt man Atome zu nennen; für die Chemie dürfen sie in der That vorläufig als untheilbar betrachtet werden.

22. Aus diesen Atomen muss man sich die kleinsten gleichartigen Theilchen der Verbindungen, die man Molecüle nennt, zusammengesetzt denken. Für unsere Sinne sind Atome und Molecüle gleich unendlich klein; daraus erklärt sich, dass uns zusammengesetzte Stoffe ebenso gleichartig erscheinen als einfache. In den Molecülen denkt man sich die Atome festgehalten durch eine Kraft, die als chemische Verwandtschaft bezeichnet wird. Durch die Wirkung dieser Kraft muss erklärt werden, dass in den Eigenschaften der Verbindung manche Eigenschaften der Bestandtheile nicht mehr zu erkennen sind. Auch zwischen den Molecülen müssen Kräfte angenommen werden, um den Zusammenhalt derselben in festen und flüssigen Körpern, die Erscheinungen der Elasticität und Cohäsion zu erklären. Mit diesen Molecularkräften hat die Chemie aber nur ausnahmsweise zu rechnen.

Die atomistische Hypothese, die hier in Kürze vorläufig erwähnt worden ist, bildet eine Grundlage fast aller Erklärungsversuche der theoretischen Chemie und umgekehrt leitet eine Reihe weiterer che-

mischer Erfahrungen mit Nothwendigkeit zu derselben hin. Namentlich ist die nähere Untersuchung der Gewichtsverhältnisse chemischer Verbindungen in dieser Beziehung von hervorragender Wichtigkeit.

23. Als chemische Verbindung bezeichnet man nach §. 12 jede homogene Vereinigung ungleichartiger Stoffe, in welcher die Eigenschaften der Bestandtheile nicht mehr unverändert erkennbar sind. Die Musterung der Gewichtsverhältnisse aller zusammengesetzten Stoffe, welche unter diese Definition fallen, lässt sofort zwei grosse Abtheilungen erkennen: Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, und Verbindungen nach festen Verhältnissen der Bestandtheile. Der charakteristische Unterschied der Glieder dieser zwei Abtheilungen ist, dass eine kleine Aenderung im Zusammensetzungsverhältniss bei den ersteren stattfinden kann, ohne dass dadurch das Ganze aufhört gleichartig zu sein, während bei den letzteren eine kleine Aenderung im Zusammensetzungsverhältniss sofort das Entstehen ungleichartiger Substanzen bedingt.

24. Wasser und Alkohol bilden nach allen Verhältnissen Mischungen, deren jede ihrer ganzen Masse nach vollkommen gleichartig ist. Einem wässerigen Weingeist, welcher aus 88,9 Proc. Wasser auf 11,1 Proc. Alkohol besteht, kann man (z. B. durch die Einwirkung von Chlorcalcium) so viel Wasser entziehen oder so viel Alkohol zusetzen, dass nun der wässerige Weingeist z. B. 87 Proc. Wasser auf 13 Proc. Alkohol oder 86 Proc. Wasser auf 14 Proc. Alkohol enthält; dabei bleibt die Flüssigkeit durchaus gleichartig, und der wässerige Weingeist ist somit eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen. Sauerstoff und Wasserstoff verbinden sich zu Wasser, einem gleichartigen Körper, in welchem 88,9 Proc. Sauerstoff und 11,1 Proc. Wasserstoff enthalten sind; entzieht man dem Wasser (z. B. durch Einwirkung von Metallen, welche gern Sauerstoff aufnehmen) etwas Sauerstoff, so entsteht nicht etwa wieder ein homogener Körper mit etwas kleinerem Sauerstoffgehalt und etwas grösserem Wasserstoffgehalt, als der des Wassers ist, sondern zwei ungleichartige Körper entstehen, nämlich Wasser von der Zusammensetzung wie vorher, und freier Wasserstoff. — Gold und Silber lassen sich zu Verbindungen vereinigen, deren jede durch und durch gleichartig ist; vom reinen Gold bis zum reinen Silber sind Verbindungen in allen möglichen Verhältnissen denkbar, Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen. Kupfer lässt sich mit Sauerstoff im Verhältniss von 88,8 Proc. Kupfer auf 11,2 Proc. Sauerstoff zu einem homogenen Körper, dem rothen Kupferoxydul, vereinigen. Entzieht man dieser Verbindung Sauerstoff, z. B. durch die Einwirkung von etwas Wasserstoff in der Hitze, so entsteht nicht eine homogene Substanz mit etwas grösserem Kupfer- und kleinerem Sauerstoffgehalt, als der des Kupferoxyduls ist, sondern ein mechanisches Gemenge von Kupferoxydul und metallischem Kupfer. Lässt man auf das rothe Kupferoxydul neue Mengen Sauerstoff unter günstigen Verhältnissen einwirken, so erhält man nicht neue gleichartige Substanzen mit allmälig zunehmendem Sauerstoffgehalt, sondern Gemenge von dem rothen Kupferoxydul mit schwarzem Kupferoxyd, in welchem letzteren 79,8 Proc. Kupfer mit 20,2 Proc. Sauerstoff zu einer gleichartigen Substanz verbunden sind; die Gemenge sind als solche durch

mechanische Mittel, das Mikroskop z. B., erkennbar. Die Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff sind Verbindungen nach festen Verhältnissen.

25. Die Bestandtheile einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen müssen nicht nothwendig in allen Verhältnissen zu gleichartigen Substanzen sich vereinigen lassen. Das Charakteristische solcher Verbindungen besteht nur darin, dass sie überhaupt, wenn auch nur innerhalb gewisser Grenzen, eine allmälige, stetig wachsende Aenderung der Zusammensetzung ertragen können, ohne dass dadurch die Gleichartigkeit nothwendig aufhört. Die Lösung eines Salzes in Wasser ist eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, wenn gleich eine gewisse Menge des Salzes sich nicht in jeder beliebigen Menge Wasser vollständig lösen kann; denn die kleinste Menge Wasser, welche zur völligen Lösung hinreicht, wechselt im Allgemeinen je nach der Temperatur, und die gesättigte Salzlösung lässt sich mit allmälig zunehmender Wassermenge vereinigen, ohne dass Ungleichartiges entsteht. — Ebenso sind Verbindungen nach festen Verhältnissen nicht lediglich solche, deren Bestandtheile sich nur nach einem einzigen Verhältnisse zu einem gleichartigen Körper vereinigen lassen. Aber die Verbindungen dieser Art haben alle das Kennzeichen, dass bei ihnen mindestens innerhalb gewisser Grenzen eine allmälige, stetig wachsende Aenderung des Verhältnisses ihrer Bestandtheile nothwendig die Gleichartigkeit aufhebt. Das Mangan geht mit Sauerstoff eine grosse Anzahl Verbindungen in sehr verschiedenen Verhältnissen ein, von welchen die wichtigsten das Manganoxydul (mit 77,5 Proc. Mangan), das Manganoxyd (mit 69,6 Proc.), das Manganhyperoxyd (mit 63,2 Proc.), die Mangansäure (mit 53,4 Proc.) und die Uebermangansäure (mit 40,5 Proc. Mangan) sind; wir haben hier Verbindungen in sehr verschiedenen, aber doch nicht nach veränderlichen Verhältnissen, denn jede der angeführten Oxydationsstufen des Mangans, im reinen Zustande homogen, liefert ungleichartige Körper, wenn man ihren Mangan- oder Sauerstoffgehalt allmälig um ein Kleines zu verändern sucht.

Oft findet man, dass dieselben beiden Stoffe Verbindungen sowohl nach festen als nach veränderlichen Verhältnissen bilden können. Wasser z. B. bildet mit sehr vielen Salzen sogenannte Krystallwasserverbindungen nach festen Verhältnissen und dieselben Salze, mit oder ohne Krystallwassergehalt, lösen sich in grösseren Wassermengen zu Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen auf.

26. Zu der fundamentalen Verschiedenheit der Verbindungen nach veränderlichen und der nach festen Verhältnissen, die schon in der Benennung ausgedrückt ist, gesellen sich noch andere, welche in vielen Fällen zur Unterscheidung beider Classen von Verbindungen benutzt werden. Die Eigenschaften der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen liegen, ähnlich wie die von Gasmischungen, in der Mitte zwischen denen der Bestandtheile oder bilden mindestens Uebergänge zwischen denselben; je mehr eine solche Verbindung von dem einen Bestandtheile enthält, um so mehr kommen im Allgemeinen ihre Eigenschaften mit denen dieses überwiegenden Bestandtheiles überein. Die Eigenschaften der Verbindungen nach festen Verhältnissen sind hingegen ganz andere, als die der Bestandtheile; auch wenn eine Verbindung nach festen Ver-

hältnissen einen Bestandtheil in überwiegender Menge enthält, weichen ihre Eigenschaften von denen dieses Bestandtheiles ganz ab. Mischungen von Alkohol und Wasser zeigen z. B. um so mehr das chemische Verhalten, das specifische Gewicht, die Flüchtigkeit eines der Bestandtheile, je reicher sie an diesem sind; eine Verbindung nach festen Verhältnissen von Brom und Quecksilber, welche beiden Körper bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, ist fest, schmilzt erst bei starker Hitze und zeigt weder das chemische Verhalten des Broms, noch das des Quecksilbers. — Stickstoff und Wasserstoff — welche beiden Gase neutral reagirend, in Wasser wenig löslich, nur durch aussergewöhnliche Mittel condensirbar sind und deren Mischungen auch diese Eigenschaften zeigen — vereinigen sich nach festem Verhältnisse zu Ammoniakgas, welches alkalisch reagirt, in Wasser sich reichlich löst und durch leicht erreichbare Grade von Kälte und Druck zu einer Flüssigkeit condensirbar ist. Kohlenstoff, dessen Schmelzung noch nicht gelang und dessen Verflüchtigung bei den höchsten erreichbaren Temperaturen noch zweifelhaft ist, und Schwefel, welcher erst bei 115° schmilzt und erst über 440° siedet, geben als Verbindung nach festem Verhältnisse den Schwefelkohlenstoff, einen noch bei sehr niedrigen Temperaturen (selbst noch unter — 50°) flüssig bleibenden und schon bei 46° siedenden Körper. Das gelbe Chlorgas und das farblose Wasserstoffgas, deren Mischungen auch gelblich gefärbt sind, geben als Verbindung nach festem Verhältnisse das farblose Chlorwasserstoffgas. Es geben die farblosen Gase Stickstoff und Sauerstoff, deren Mischungen auch farblos sind, nach festen Verhältnissen Verbindungen, welche theils farblose Gase (Stickoxydul und Stickoxyd), theils gelbrothe Dämpfe (salpetrige Säure und Untersalpetersäure) sind. — Unter Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ist eine solche, welche auf 99,2 Proc. des einen Bestandtheiles nur 0,8 Proc. des anderen enthält, in den meisten Eigenschaften mit denen des überwiegenden Bestandtheiles fast ganz übereinstimmend; bei der Verbindung nach festem Verhältnisse aus 99,2 Proc. Jod auf 0,8 Proc. Wasserstoff, dem Jodwasserstoff, genügt der Gehalt an der so kleinen Menge des letzteren Bestandtheiles, um aus dem intensiv gefärbten, nicht sauren, in Wasser nur wenig löslichen, erst gegen 200° C. siedenden Jod das farblose, stark saure, in Wasser reichlich lösliche, nur durch künstliche Mittel zu einer Flüssigkeit condensirbare Jodwasserstoffgas entstehen zu lassen.

27. Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen erleiden im Allgemeinen bei Aenderung des Aggregatzustandes Zersetzung. Eine flüssige Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen erstarrt beim Erkalten in der Regel nicht als Ganzes, so wenig wie eine Mischung von Gasen oder Dämpfen bei verstärktem Druck oder bei Abkühlung als Ganzes zu einer Flüssigkeit condensirt wird. Aus einer Absorption von Sauerstoffgas in Wasser wird das erstere frei, wenn das Wasser gefriert; die Lösung eines Salzes in Wasser gefriert nicht als Ganzes, sondern je nach der Menge und Löslichkeit des Salzes kann dieses zuerst auskrystallisiren oder zuerst sich Wasser in Form von Eis ausscheiden (vergl. §. 518). Auch bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand erleiden die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen Zersetzung (vergl. §. 513). — Verbindungen nach festen Verhältnissen bieten

hingegen in Menge Beispiele dafür, dass bei ihnen der Aggregatzustand wechseln kann, ohne dass dies auf die Zusammensetzung oder auf die Fortdauer der bisher bestandenen Verbindung einen Einfluss ausübt.

Bei Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ist die Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen meist völlig willkürlich, und die Mengenverhältnisse, welche den Grenzen entsprechen, sind selbst noch je nach den äusseren Umständen, nach Druck und Temperatur z. B., veränderlich. Bei 18° kann man z. B. Lösungen von Kalisalpeter in Wasser von jeder beliebigen Concentration mit weniger als 29 Thln. Salz auf 100 Thle. Wasser herstellen. Bei 0° dagegen können in 100 Thln. Wasser höchstens 13,3 Thle. Salz, aber bei 45° bis zu 74,6 Thle. gelöst sein. Bringt man 100 Thle. Wasser mit einem Ueberschuss von Kalisalpeter bei 18° zusammen, so werden nach einiger Zeit 29 Thle. desselben sich aufgelöst haben; erwärmt man langsam, so löst sich allmälig mehr auf, bis zu 74,6 Thln. bei 45°, und kühlt man ab, so scheidet sich von dem Salze wieder aus, bis bei 0° nur noch 13,3 Thle. gelöst sind. Bei zwischenliegenden Temperaturen stellen sich Lösungen von jedem möglichen zwischenliegenden Gehalte an Salpeter her, deren Zusammensetzung stetig in einander übergeht, wie die Temperatur selbst. Ammoniak bildet mit Wasser eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, deren Zusammensetzung von dem Drucke abhängt. Bringt man Ammoniakgas mit Wasser zusammen in ein verschlossenes Gefäss, so wird ein Theil des Gases von dem Wasser absorbirt, ein anderer Theil bleibt gasförmig und übt auf die Flüssigkeit einen gewissen Druck aus; bringt man mehr Ammoniak in das Gefäss, so wird mehr absorbirt, aber es steigt auch die Menge und der Druck des ungelöst bleibenden Gases. Pumpt man von dem gasförmigen Ammoniak heraus, so entlässt die Lösung wieder einen Theil des gelösten, aber es bleibt bei kleinerem Gehalte der Lösung auch der Druck des ungelösten Gases kleiner. Kurz, die Zusammensetzung der Lösung hängt aufs Engste mit dem Druck des gasförmigen Ammoniaks zusammen. Zu jedem Druck gehört eine bestimmte Zusammensetzung der Lösung und durch stetige Veränderung des Drucks wechselt stetig die Zusammensetzung der Lösung.

Aeussere Umstände, wie Temperatur und Druck, üben auch auf die Verbindungen nach festen Verhältnissen Einfluss aus, aber nicht auf ihre Zusammensetzung, sondern nur darauf, ob die Verbindung überhaupt bestehen kann oder nicht, oder welche von verschiedenen möglichen Verbindungen zweier Bestandtheile entstehe.

Eine gesättigte wässerige Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul setzt bei Temperaturen gegen 100° C. Krystalle ab, welche nach festem Verhältniss auf 152 Thle. wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul 54 Thle. Wasser enthalten; bei niedrigerer Temperatur, 20 bis 40° C., monokline Krystalle, welche auf 152 Thle. wasserfreies Salz 72 Thle. Wasser enthalten; bei 7 bis 20° C. trikline Krystalle von der Form des Kupfervitriols, in welchen sich auf 152 Thle. wasserfreies Salz 90 Thle. Wasser finden; und endlich unter 6° C. monokline Krystalle von der Form des Eisenvitriols, welche auf 152 Thle. wasserfreies Salz 126 Thle. Wasser enthalten. Die Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, übt einen Einfluss darauf aus, wie reich an Wasser die sich ausscheidende Verbindung ist. Aber dieser Einfluss der Temperatur wirkt sprungweise;

es giebt z. B. keine Temperaturen, bei welchen sich homogene Krystalle bildeten, die auf 152 Thle. wasserfreies Mangansalz weniger als 90, aber mehr als 72 Thle. Wasser enthielten. — Das Wasser bildet mit vielen Salzen Verbindungen nach festen Verhältnissen, die nur bestehen können in einer Atmosphäre, in welcher der Partialdruck des Wasserdampfes eine gewisse Grösse erreicht; dieselben zersetzen sich aber vollständig, sobald der Druck kleiner wird.

28. Die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen wird, wie aus dem Gesagten genugsam hervorgeht, einzig und allein durch die Natur ihrer Bestandtheile bestimmt. Dieselbe Verbindung enthält stets dieselben relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile, woher sie auch stammen und wie sie auch entstanden sein mögen. Wenn man, um ein historisches Beispiel anzuführen, natürliches kohlensaures Kupfer in einer Säure löst und darauf wieder durch kohlensaure Alkalien niederschlägt, so erhält man ein künstliches kohlensaures Kupfer von genau derselben Zusammensetzung wie das natürliche, welches sich als Mineral im Innern der Erde gebildet hat. Reines Wasser enthält immer 88,9 Proc. Sauerstoff und 11,1 Proc. Wasserstoff, ob es als Regenwasser aufgefangen oder aus unreinem Fluss- oder Meerwasser durch Destillation dargestellt ist, ob wir es aus einer seiner chemischen Verbindungen gewonnen, z. B. aus Kupfervitriol durch Erhitzen, ob es bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger, organischer Verbindungen entstanden ist, oder durch directe Vereinigung von freiem Wasserstoff und Sauerstoff. Es giebt kein Wasser von anderer Zusammensetzung.

Die Thatsache, dass es chemische Verbindungen giebt, welche stets dieselbe Zusammensetzung haben, sobald sie überhaupt existiren, ist erst seit dem Anfange dieses Jahrhunderts allgemein anerkannt. Sie wurde damals festgestellt in dem berühmten ebenso hartnäckig als mustergültig geführten Streite zwischen Berthollet und Proust, welcher von dem angeführten Versuche mit dem kohlensauren Kupfer, den Proust angestellt, seinen Anfang nahm. Proust blieb Sieger und seine Ansicht hat sich seither stets in demselben Maasse besser bewährt, als die analytischen Methoden besser und genauer wurden.

Der Unterschied in der quantitativen Zusammensetzung zugleich mit allen anderen vorstehend aufgeführten Verschiedenheiten gab häufig Veranlassung, die beiden Classen chemischer Verbindungen als ihrem Wesen nach völlig verschieden zu betrachten. Die Verbindungen nach festen Verhältnissen wurden als eigentliche chemische Verbindungen, oder kurzweg im engeren Sinne als chemische Verbindungen bezeichnet, die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen dagegen als chemische Mischungen, oder specieller als Lösungen, Absorptionen, Legirungen etc. Auch im Folgenden werden, wo von chemischen Verbindungen ohne nähere Bezeichnung die Rede ist, in der Regel nur solche nach festen Verhältnissen gemeint sein.

Die wichtigen Gesetze, welche die Zusammensetzung der eigentlichen chemischen Verbindungen beherrschen, werden in mehreren Capiteln ausführlich zu besprechen sein, nachdem in dem folgenden Capitel zunächst die Umstände näher betrachtet worden sind, welche die Bildung und die Zusammensetzung der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen bestimmen.

Zusammensetzung der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen.

29. Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen bilden hauptsächlich Flüssigkeiten unter einander und mit festen oder gasförmigen Stoffen. Man kennt indessen auch solche zwischen festen Körpern unter einander (Metalllegirungen, gemischte Krystalle isomorpher Substanzen), und zwischen festen und gasförmigen Körpern (Oclusion, z. B. von Wasserstoff in Palladium). Manche Stoffe können sich in jedem Verhältniss verbinden (Gold und Silber, Wasser und Alkohol); bei anderen beobachtet man Verbindungsfähigkeit nur in den Grenzen gewisser Mengenverhältnisse (Wasser und Kochsalz oder Aether).

30. Die Verbindungen, welche mindestens eine Flüssigkeit enthalten, werden uns im Folgenden am meisten zu beschäftigen haben, da sie am besten untersucht sind. Dieselben sind in der Regel selbst flüssig und heissen alsdann Lösungen. Die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit wird auch Absorption genannt. Eine Flüssigkeit, welche feste oder flüssige Körper aufnehmen kann, nennt man Lösungsmittel. Zuweilen bezeichnet man auch in einem Gemisch zweier Flüssigkeiten die eine als Lösungsmittel, die andere als gelöst.

Das Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels wird im Allgemeinen als Gehalt oder Concentration bezeichnet. Lösungen heissen concentrirt, wenn die Menge des gelösten Stoffes relativ gross ist, — verdünnt, wenn das Lösungsmittel überwiegt.

31. Den Gehalt oder die Concentration einer Lösung, welche durch geeignete analytische Operationen ermittelt werden kann, pflegt man auf zweierlei Art anzugeben. Man sagt entweder, wieviel Gewichtstheile in 100 Thln. der Lösung enthalten sind, oder wieviel Gewichtstheile des Gelösten von 100 Thln. des Lösungsmittels aufgenommen worden sind. Die eine Angabe lässt sich leicht in die andere umrechnen. Sind in 100 Gewthln. Lösung p Gewthle. eines Stoffes gelöst, so sind in derselben Menge der Lösung $100 - p$ Gewthle. des Lösungsmittels enthalten. Bezeichnet weiter q die Menge des Gelösten in 100 Thln. des Lösungsmittels, so besteht die Proportion: $100 - p : p = 100 : q$, welche q zu berechnen gestattet, wenn p bekannt ist, oder umgekehrt. Zuweilen ist es erforderlich zu wissen, wieviel Gewichtstheile des Gelösten in einem gegebenen Volumen der Lösung enthalten sind. Um dies aus dem bekannten Werthe von p zu berechnen, muss noch das specifische Gewicht

der Lösung bestimmt sein. Sei dasselbe s, so ist $100/s$ das Volum von 100 Gewthln. der Lösung, die p Gewthle. des Gelösten enthalten. Die Menge g des Gelösten in 100 Volumen der Lösung bestimmt sich daher nach der Proportion $100/s : p = 100 : g$.

32. Eine Lösung, welche so viel von dem gelösten Stoffe enthält, als das Lösungsmittel unter den gegebenen Umständen überhaupt aufnehmen kann, heisst gesättigt. Der Gehalt einer gesättigten Lösung wird als Löslichkeitsgrenze oder kurzweg als Löslichkeit bezeichnet. Die Löslichkeit ist verschieden für verschiedene lösliche Stoffe in demselben Lösungsmittel und für denselben löslichen Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln. Sie hängt ferner ab von der Temperatur und besonders bei Gasen auch von dem Druck. Im Folgenden soll der Einfluss dieser Umstände etwas näher betrachtet werden.

33. Wir wenden uns zunächst zu den Lösungen fester Körper, namentlich der Salze in Wasser. Die Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser von derselben Temperatur ist sehr ungleich. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° z. B.:

Calciumchlorid	400	Theile
Kaliumcarbonat	110,5	"
Natriumchlorid	35,9	"
Kaliumnitrat	26,0	"
Kaliumsulfat	10,2	"
Kaliumperchlorat	1,5	"
Calciumsulfat	0,236	"
Strontiumsulfat	0,0001	"
Bleisulfat	0,00007	"

Die Löslichkeit des Baryumsulfates, des Silberchlorides, vieler Silicate etc. in Wasser ist so gering, dass dieselben gewöhnlich als unlöslich betrachtet werden.

34. Bei anderen Temperaturen ist für die meisten Salze auch die Löslichkeit eine andere. In der Regel werden bei höherer Temperatur reichlichere Mengen der festen Körper von den Flüssigkeiten aufgenommen. Doch beobachtet man auch ausnahmsweise, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt, z. B. bei Calciumbutyrat bis gegen 80°, oder bei Natriumsulfat über 33°. Das Chlornatrium ist in Wasser von verschiedener Temperatur sehr nahe gleich löslich. Nur durch genaue Versuche kann eine geringe Zunahme der Löslichkeit constatirt werden. Bei den meisten Salzen ist jedoch die grössere Löslichkeit bei höherer Temperatur unzweifelhaft. Bei einigen ist die Zunahme der Löslichkeit der Steigerung der Temperatur genau proportional, bei anderen (und zwar viel häufiger) wächst die Löslichkeit rascher, als die Temperatur zunimmt. 100 Thle. Wasser lösen z. B. von:

		Theile	Differenz
Chlorkalium	bei 0°	29,23	
	" 20°	34,70	5,47
	" 40°	40,18	5,48
	" 60°	45,66	5,48

		Theile	Differenz
Kaliumnitrat	bei 0°	13,32	
	„ 20°	31,70	18,38
	„ 40°	63,97	32,27
	„ 60°	110,33	46,36

Bei dem Chlorkalium werden für gleiche Temperatursteigerung gleiche weitere Mengen Salz aufgenommen (je 5,48 Thle. für 20°); es lässt sich leicht berechnen, dass die für eine Temperatursteigerung um je 1° weiter in Auflösung kommende Menge Chlorkalium gleich 0,274 ist. Bei dem Kaliumnitrat ist aber die Zunahme der Löslichkeit viel grösser als die der Temperatur; bei Erwärmung einer bei 0° gesättigten Lösung, die auf 100 Thle. Wasser 13,32 Thle. Salz enthält, um 20° können weitere 18,38 Thle. aufgenommen werden; bei Erwärmung einer bei 20° gesättigten Lösung um weitere 20° kommen nicht nochmals 18,38, sondern vielmehr 32,37 Thle. Salz in Lösung.

Wenn die Zunahme der Löslichkeit der Zunahme der Temperatur genau proportional ist, so kann die Beziehung der Löslichkeit zur Temperatur durch den Ausdruck dargestellt werden: $L = A + B.t$, wo L die Löslichkeit bei t^0, A die Löslichkeit bei 0° und B die Zunahme der Löslichkeit für je einen Grad Temperaturerhöhung bedeutet. Salze, bei welchen diese so regelmässige Veränderung der Löslichkeit statthat, sind z. B. folgende. Es lösen 100 Thle. Wasser bei t^0:

Kaliumsulfat . . . . $L = 8{,}36 + 0{,}1741\ t$
Chlorkalium . . . . $L = 29{,}23 + 0{,}2738\ t$
Chlorbaryum (wasserfrei) . . $L = 32{,}62 + 0{,}2711\ t$

Trägt man auf einer horizontalen Linie, deren Abtheilungen Temperaturgrade bedeuten, auf die den verschiedenen Temperaturgraden entsprechenden Punkte Perpendikel auf, deren Länge der Löslichkeit eines solchen Salzes für diese Temperatur entspricht, so kommen die Endpunkte dieser Perpendikel in eine gerade Linie, die um so horizontaler liegt, je geringer, um so steiler, je grösser die Zunahme der Löslichkeit für steigende Temperaturen bei dem Salze ist.

Die Löslichkeit der Salze, bei welchen die Löslichkeitszunahme der Steigerung der Temperatur nicht genau proportional ist, lässt sich durch einen empirischen Ausdruck von der Form:

$$L = A + B.t + C.t^2 + D.t^3$$

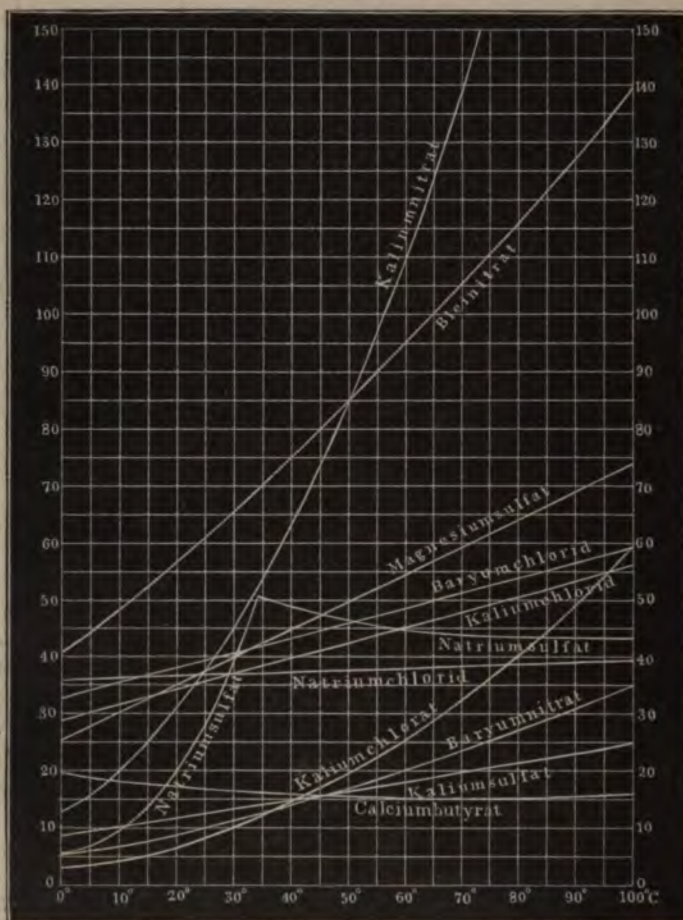
repräsentiren. A, B, C, D sind auch hier Grössen, welche aus Bestimmungen der verschiedenen Werthe von L für verschiedene Temperaturen ermittelt werden müssen; man kann alsdann für jede Temperatur zwischen diesen Versuchstemperaturen die Löslichkeit mittelst der Formel finden. Es werden z. B. von 100 Thln. Wasser bei t^0 gelöst:

Kaliumnitrat $L = 13{,}32 + 0{,}5738\,t + 0{,}017168\,t^2 + 0{,}0000035977\,t^3$
Barynmnitrat $L = 5{,}00 + 0{,}17179\,t + 0{,}0017406\,t^2 - 0{,}0000050035\,t^3$

Die hier folgende graphische Darstellung (Fig. 1, a. f. S.) zeigt die Löslichkeit verschiedener Salze für verschiedene Temperaturen; sie ist nach dem Vorstehenden leicht verständlich. Der Verlauf der Curven

lässt unmittelbar erkennen, wie der Gehalt einer Lösung zu- oder abnehmen muss, wenn die Temperatur erniedrigt oder erhöht wird.

Löslichkeit einiger Salze in 100 Thln. Wasser bei verschiedenen Temperaturen.



35. Die Löslichkeitsangaben der vorangehenden Paragraphen beziehen sich auf wasserfreie Salze. Sehr wahrscheinlich sind aber die meisten Salze nicht wasserfrei in wässeriger Lösung enthalten. Viele Salze existiren im festen Zustande in Verbindung mit Wasser nach festen Verhältnissen (als sogenannte Krystallwasserverbindungen), und scheiden sich aus ihren wässerigen Lösungen als solche Krystallwasserverbindungen ab. Man muss darum annehmen, dass diese Salze auch in ihren Lösungen als Krystallwasserverbindungen gelöst sind. Derartige Lösungen enthalten danach Wasser in zweierlei Form: zum Theil nach festem Ver-

hältnisse mit dem Salze verbunden, zum anderen Theil nach veränderlichem Verhältnisse dem wasserhaltigen Salze als Lösungsmittel dienend. Die obige graphische Darstellung der Löslichkeit enthält somit etwas willkürlich Angenommenes, oder sie lässt etwas Wesentliches unberücksichtigt, insofern sie für einige Salze, die mit Wasser Verbindungen nach festen Verhältnissen einzugehen im Stande sind (Magnesiumsulfat, Baryumchlorid-Natriumsulfat), die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen so wiedergiebt, als ob wasserfreies Salz gelöst wäre. Es sind z. B. direct die Resultate der Versuche verzeichnet, wieviel wasserfreies Magnesiumsulfat in den bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen auf 100 Thle. Wasser gefunden wurde, ohne Rücksicht darauf, wieviel von diesem Wasser etwa mit dem Salze nach festen Verhältnissen vereinigt, wieviel als Lösungsmittel vorhanden sei. Der directe Versuch ergab z. B. in einer bei 19° gesättigten Lösung auf 100 Thle. Wasser 34,85 Thle. wasserfreies Magnesiumsulfat; da das aus wässeriger Lösung krystallisirende Magnesiumsulfat, das Bittersalz, eine Verbindung nach festem Verhältnisse von 48,8 Proc. wasserfreiem Salz mit 51,2 Proc. Krystallwasser ist, so sind für jene 34,85 Thle. wasserfreies Salz 36,56 Thle. Wasser als nach festem Verhältnisse verbunden anzunehmen ($48,8 : 51,2 = 34,85 : 36,56$), und die $34,85 + 36,56 = 71,41$ Thle. wasserhaltiges Magnesiumsulfat sind eigentlich in $100 - 36,56 = 63,44$ Thln. Wasser nach veränderlichem Verhältnisse gelöst, oder 100 Thle. Wasser können bei 19° 112,6 wasserhaltiges Magnesiumsulfat oder gewöhnliches Bittersalz lösen ($63,44 : 71,41 = 100 : 112,6$).

Die Annahme, dass wässerige Lösungen Verbindungen der gelösten Salze mit Wasser nach festen Verhältnissen enthalten, ist wichtig für die Beurtheilung des Zusammenhanges der Löslichkeit mit der Temperatur. Denn die Zusammensetzung und selbst der Bestand solcher Verbindungen kann von der Temperatur abhängig sein. Man weiss, dass die Krystallwasserverbindungen beim Erhitzen Wasser abgeben und dass sich aus wässerigen Lösungen öfter, je nach der Temperatur, wasserhaltige Verbindungen eines Salzes mit verschiedenem Wassergehalt oder auch wasserfreies Salz abscheiden. Man muss daraus schliessen, dass auch innerhalb der Lösungen der Wassergehalt der Verbindungen sich ändern könne. Chlornatrium löst sich bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher eine Verbindung desselben mit Wasser nach festen Verhältnissen nicht bestehen zu können scheint, vermuthlich als wasserfreies Salz in Wasser auf; in der auf — 5° erkalteten Lösung, aus welcher bei noch weiterem Abkühlen Krystalle einer Verbindung von Chlornatrium und Wasser nach festem Verhältnisse (mit 62 Proc. Chlornatrium und 38 Proc. Wasser) sich ausscheiden, ist es in Form dieser Verbindung, als wasserhaltiges Salz, gelöst. — In einigen Fällen macht sich die Veränderlichkeit des Wassergehaltes in der Lösung selbst bemerklich, auch ohne dass sich etwas ausscheidet. Wasserfreies Chlorkobalt ist blau, und löst sich auch mit dieser Farbe in wasserfreiem Alkohol auf; die krystallisirbare Verbindung von Chlorkobalt mit Wasser nach festem Verhältnisse (mit 54,6 Chlorkobalt und 45,4 Proc. Wasser) ist roth und giebt mit mehr Wasser eine rothe Lösung. Die rothe Farbe einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlorkobalt geht beim Erwärmen in Blau über; in einer solchen Lösung von Chlorkobalt, die in der Kälte roth, beim Erhitzen blau ist, hat man

wohl in der Kälte Chlorkobalthydrat (die Verbindung des Salzes mit Wasser nach festem Verhältnisse), in der Wärme wasserfreies Chlorkobalt als das Gelöste anzunehmen (vergl. §§. 453, 511, 518).

36. Mit Hülfe dieser Erfahrungen hat man den abnormen Verlauf einiger Löslichkeitscurven zu erklären versucht. Die Menge des wasserfrei gedachten Natriumsulfates, welche sich in 100 Thln. Wasser löst, beträgt nach der obigen graphischen Darstellung bei 0° 5 Thle., sie steigt dann rasch bis zu 33°, wo sie über 50 Thle. beträgt, nimmt weiterhin plötzlich ab und wird bei höheren Temperaturen immer kleiner. Eine solche plötzliche Veränderung der Löslichkeit wäre unbegreiflich, wenn wirklich hier immer ein und derselbe Körper der gelöste wäre; die Erklärung des Vorganges ergiebt sich daraus, dass bei gewöhnlicher Temperatur das Natriumsulfat mit Wasser nach festem Verhältnisse zu gewöhnlichem Glaubersalze verbunden krystallisirt, aus dem, was man über die Zersetzung des Glaubersalzes weiss, und aus der Einsicht, dass wasserfreies Natriumsulfat und wasserhaltiges (Glaubersalz) ganz verschiedene Löslichkeiten haben können. Auch für sich erhitzt, zersetzen sich die Krystalle des Glaubersalzes bei 33° zu einer wässerigen Salzlösung und zu sich ausscheidendem wasserfreiem Salze. Dieses wasserfreie Salz, welches nach dem oben Angegebenen weniger löslich sein muss als das wasserhaltige, bildet sich auch bei dem Erhitzen des Glaubersalzes in wässeriger Lösung bei 33°; je höher dann die Temperatur gesteigert wird, um so vollständiger geht das leicht lösliche Glaubersalz in das schwerer lösliche wasserfreie Natriumsulfat über. Eine bei 33° gesättigte Lösung von Glaubersalz scheidet beim Abkühlen Salz aus (wasserhaltiges Glaubersalz), weil die Löslichkeit mit der abnehmenden Temperatur kleiner wird; beim Erwärmen scheidet sich Salz aus (wasserfreies Natriumsulfat), weil dadurch das leichtlösliche Glaubersalz Zersetzung erleidet und schwerlösliches Natriumsulfat frei wird und zwar um so mehr, je höher die Temperatur steigt. Es ist dieses die wahrscheinlichste Erklärung des Vorganges, von welchem sich in den Bestimmungen, wieviel wasserfreies Natriumsulfat in den bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen auf 100 Thle. Wasser enthalten ist, nur das Endresultat ausspricht. Dieses Endresultat ist für Temperaturen unter 33° ein (streng genommen) nicht richtig ausgedrücktes, sofern hier das Natriumsulfat gar nicht als wasserfreies gelöst war; für Temperaturen über 33° ist es ein gemischtes, sofern nur ein Theil des Natriumsulfates hier als wasserfreies Salz, der andere noch als Glaubersalz gelöst war.

Ein Maximum der Löslichkeit bei einer Temperatur und Abnahme der Löslichkeit bei höheren Temperaturen zeigen sich noch bei anderen Körpern. Natriumseleniat zeigt, wie das Sulfat, ein Maximum der Menge des mit einer constanten Menge Wasser zu Lösung vereinigten wasserfreien Salzes bei 33°, das Natriumcarbonat zeigt ein solches bei etwa 36°. Kalkhydrat ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Dieselbe Erscheinung findet man bei den Calciumsalzen der Buttersäure und der Citronensäure. Die Sulfate von Lanthan und Didym werden aus ihrer in der Kälte gesättigten Lösung durch Erwärmen ausgeschieden. Wasser löst sich in Coniin in der Kälte in geringer Menge auf und scheidet sich beim Erwärmen unter Trübung der Flüssigkeit ab. Bei einzelnen dieser Fälle

mag der Vorgang ein ähnlicher sein, wie bei dem Natriumsulfat; für die meisten fehlt die genaue Untersuchung aller dabei in Betracht kommenden Umstände und damit die befriedigendere Erklärung.

37. Eine eigenthümliche Erscheinung bieten die sogenannten übersättigten Lösungen. Man versteht darunter Lösungen, welche mehr Salz aufgelöst enthalten, als für die stattfindende Temperatur zu erwarten ist, und welche unter dem Einflusse bestimmter Umstände (Schütteln an der Luft, Berühren mit einem Salzkrystalle z. B.) diesen Ueberschuss an Salz plötzlich ausscheiden. — Bei dem Erkalten einer heiss gesättigten und von dem überschüssig vorhandenen Salze getrennten Lösung von Natriumsulfat tritt, wenn die Flüssigkeit der Luft offen dargeboten wird, Krystallisation von gewöhnlichem wasserhaltigem Natriumsulfat, sogenanntem Glaubersalz, ein, sobald die Temperatur der Lösung unter 32^0 sinkt. Erkaltet hingegen die heiss gesättigte und von dem überschüssigen Salze abgegossene Lösung in einem Gefässe, zu welchem der Zutritt der Luft abgeschlossen oder auch nur (durch loses Bedecken des Gefässes oder Schliessen desselben mit einem lockeren Pfropf von Baumwolle) erschwert ist, so kann die Temperatur unter 30^0 sinken, ohne dass sich Krystalle absetzen; dieses geschieht plötzlich, wenn man der Luft Zutritt gestattet, die Flüssigkeit umgiesst, oder mit einem vorher nicht erhitzten festen Körper (einem Glaubersalzkrystalle namentlich) in Berührung bringt. Eine solche Lösung nennt man eine für die niedrige Temperatur übersättigte.

Unter den Umständen, welche eine übersättigte Lösung zur Ausscheidung des überschüssig Gelösten veranlassen, ist besonders wirksam die Berührung mit einem Krystalle des Salzes, das sich ausscheiden soll. Man hat die Vermuthung ausgesprochen, dass dies die allein sichere und häufig die einzige Veranlassung zur Ausscheidung sei. Die freie Berührung mit der Luft oder mit an der Luft gelegenen festen Körpern soll nur dann wirksam sein, wenn in dem Staube der Luft Krystallfragmente des gelösten Stoffes vorhanden sind. Gewiss ist, dass die Berührung mit beliebigen anderen reinen festen Körpern, selbst unter heftiger Erschütterung, das Aufhören der Uebersättigung nicht nothwendig herbeiführt. Man hat z. B. in übersättigten Lösungen sogenannte Glasthränen explodiren lassen, ohne Erfolg. — Als sicherstes Mittel zur Vermeidung der Uebersättigung lässt man daher die Salzlösungen mit einem Ueberschusse des zu lösenden Salzes in Berührung, bis die Lösung die gewünschte Temperatur angenommen hat. Unter diesen Umständen stellt sich gewöhnlich rasch die normal gesättigte Lösung her. Doch kennt man auch Beispiele, dass eine heiss gesättigte Lösung nach dem Abkühlen noch wochenlang allmälig von dem in höherer Temperatur aufgenommenen Salze ausschied, obgleich sie mit diesem Salze in festem Zustande dauernd in Berührung war.

38. Die Erscheinung der Uebersättigung bei Lösungen ist verwandt mit der sogenannten Ueberschmelzung. Geschmolzene Substanzen, z. B. Phosphor, Wasser, leicht schmelzbare Salze etc. — die ruhig und namentlich vor Zutritt der staubigen Luft geschützt erkalten, können zuweilen auch weit unter ihren normalen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne zu erstarren. (Vergl. bei Wärmelehre in der I. Abtheilung dieses Bandes.) Die beiden analogen Erscheinungen deuten auf eine gewisse Trägheit der Theilchen flüssiger Stoffe hin, die sich dem Uebergange

in den festen Zustand widersetzt. Bei den übersättigten Lösungen scheint jedoch, manchmal wenigstens, noch ein anderer Umstand mitzuwirken. Bezüglich der übersättigten Lösung des Natriumsulfats z. B. geht dies daraus hervor, dass eine im verschlossenen Gefässe befindliche übersättigte Lösung dieses Salzes bei sehr niedrigen Temperaturen allerdings Krystalle bildet, aber nicht die des gewöhnlichen Glaubersalzes, sondern Krystalle von anderer Form und anderem Wassergehalt. Die über diesen Krystallen stehende Flüssigkeit ist noch übersättigt, sie wird beim Umgiessen oder bei der Berührung mit einem festen Körper plötzlich zu einem Brei von Glaubersalzkrystallen; es ist also hier mit der Krystallisation überhaupt ein Aufhören des übersättigten Zustandes nicht verbunden. Offenbar haben die aus einer übersättigten Lösung in der Kälte sich allmälig ausscheidenden Krystalle (Hydrat A) neben anderer Krystallform, Härte und Zusammensetzung (sie enthalten 53,0 Proc. wasserfreies Natriumsulfat und 47,0 Proc. Wasser nach festem Verhältnisse) auch andere Löslichkeit in Wasser, als das gewöhnliche Glaubersalz (Hydrat B; dieses enthält 44,2 Proc. wasserfreies Natriumsulfat und 55,8 Proc. Wasser nach festem Verhältnisse) und eine sogenannte übersättigte Lösung von Natriumsulfat ist eine solche, in welcher dieses Salz in Form des leichter löslichen Hydrates A, eine gewöhnliche gesättigte Lösung hingegen eine solche, in welcher das Natriumsulfat in Form des schwerer löslichen Hydrates B mit mehr Wasser nach veränderlichem Verhältnisse verbunden (in mehr Wasser gelöst) ist. Der Unterschied beider Arten von Lösungen beruht hier auf der verschiedenen Löslichkeit der Hydrate A und B und diese auf dem verschiedenen Gehalte an Wasser, welches sie nach festem Verhältnisse gebunden enthalten. Man kann sich unmittelbar davon überzeugen, dass das Hydrat A löslicher ist, als das Hydrat B. Eine bei 33^0 gesättigte Glaubersalzlösung vermag noch, wenn sie beträchtlich unter jene Temperatur abgekühlt, also übersättigt ist, neue Mengen von dem Hydrate A aufzunehmen. Das Aufhören des sogenannten übersättigten Zustandes beruht auf dem Uebergange des Hydrates A in das Hydrat B. Das Hydrat A verändert sich auch im festen Zustande sehr leicht, unter Bildung von Hydrat B und (wenn es an weiterem Wasser fehlt) wasserfreiem Natriumsulfat; bei kurzem Verweilen an der Luft oder noch schneller bei Berührung mit einem festen Körper erleidet es diese Veränderung.

Uebersättigung, die vermuthlich auf der Bildung einer leichter löslichen Verbindung und auf dem Beharren derselben in der Lösung unter gewissen Umständen beruht, zeigt sich noch bei vielen anderen Salzen, z. B. bei Natriumcarbonat, Natriumacetat, Magnesiumsulfat, Chlorcalcium u. a. Bei mehreren derselben ist nachgewiesen, dass die sogenannte übersättigte Lösung eine (bei hinlänglich niedriger Temperatur krystallisirbare) löslichere Verbindung mit einem anderen Wassergehalte enthält, als die unter gewöhnlichen Umständen sich bildende Verbindung des Salzes mit Wasser ist. Für einige Fälle ist es sogar wahrscheinlich, dass die löslichere Verbindung denselben Wassergehalt wie die gewöhnliche weniger lösliche hat.

39. In der That können Stoffe, die in verschiedenen Modificationen vorkommen, bei gleicher chemischer Zusammensetzung neben sonstigen Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften zuweilen auch ungleiche Löslich-

keit zeigen. Einzelne Fälle, welche hierher gehören, sind folgende. Der Zusammensetzung des Bittersalzes (wasserhaltiges Magnesiumsulfat) entspricht gewöhnlich rhombische Krystallform, und das so krystallisirte Salz verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei dem Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung von Magnesiumsulfat bei abgehaltener Luft scheidet sich manchmal ein Salz von ganz derselben Zusammensetzung, aber wesentlich verschiedener (rhomboëdrischer) Krystallform aus, dessen Krystalle an der Luft undurchsichtig werden; das letztere Salz ist viel löslicher in Wasser als das ebenso zusammengesetzte gewöhnliche Bittersalz. Chlormangan bildet zweierlei Krystalle, welche denselben Wassergehalt, aber wesentlich verschiedene Form und Löslichkeit besitzen. Ebenso scheint es zwei Salze von der Zusammensetzung des wasserhaltigen Natriumcarbonates zu geben, deren Krystallform und Löslichkeit in Wasser eine ganz verschiedene ist. Das Arsentrioxyd existirt in einer krystallinischen und einer amorphen Modification, von welchen die letztere beträchtlich löslicher in Wasser ist, als die erstere. Frisch gefälltes Calciumcarbonat, welches gallertartige Beschaffenheit hat, scheint gleichfalls löslicher in Wasser zu sein, als die krystallinische Modification desselben Salzes. Denn eine Lösung von Calciumchlorid, die kalt mit Natriumcarbonat versetzt wird, enthält erst dann keine merklichen Mengen von Calcium mehr, wenn der Niederschlag krystallinisch geworden ist.

Wenn ein fester Körper mit einem Lösungsmittel in Berührung erwärmt wird, und dabei durch die Wärme seinen Aggregatzustand ändert, so wirkt dieser Umstand, so viel bis jetzt bekannt ist, auf die Löslichkeit nicht in der Art ein, dass im Momente des Schmelzens die Menge des Gelösten sprungweise zunähme. Wallrath, Paraffin, mehrere feste fette Säuren schmelzen noch unter dem Siedepunkte des Weingeistes und man hat deshalb die Löslichkeit dieser Körper in Weingeist für Temperaturen über und unter dem Schmelzpunkte derselben bestimmen können; sie ist unter und über dem Schmelzpunkte eine stetig sich ändernde. Das Flüssigwerden an sich scheint sonach die Löslichkeit einer Substanz nicht zu vergrössern.

40. Aus der Löslichkeit eines festen Körpers in Wasser kann man keinerlei Schlüsse ziehen auf die Löslichkeit desselben in anderen Lösungsmitteln. In Alkohol sind z. B. manche Salze schwer löslich oder unlöslich, die in Wasser leicht löslich sind. Strontiumnitrat oder Kaliumcarbonat werden von Wasser reichlich aufgenommen, von Alkohol so gut wie gar nicht. Umgekehrt findet man bei organischen Verbindungen häufig, dass sie in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Die Löslichkeit eines Stoffes erscheint in der Regel verändert, wenn in dem Lösungsmittel bereits andere Stoffe gelöst sind. Zusatz von Alkohol zu Wasser vermindert die Löslichkeit derjenigen Salze, die in Alkohol wenig löslich sind.

41. Von besonderem Interesse ist die Löslichkeit der Salze in Wasser, welches bereits andere Salze gelöst enthält. Die Löslichkeit eines Salzes in der Lösung eines anderen Salzes erscheint gewöhnlich vermindert gegenüber der Löslichkeit in reinem Wasser, und zwar um so mehr, je concentrirter die angewendete Lösung ist. Bei 16,1° werden z. B. von 100 Thln. reinem Wasser 36,2 Thle. Salmiak gelöst. Dieselbe Wassermenge nimmt aber nur auf:

35,5	Thle.	Salmiak,	wenn	gleichzeitig	10	Thle.	Ammoniumnitrat
34,8	"	"	"	"	20	"	"
31,8	"	"	"	"	60	"	"
30,7	"	"	"	"	100	"	"
28,4	"	"	"	"	130	"	"

gelöst sind. Ist noch mehr Ammoniumnitrat zugegen, so scheidet die Lösung etwas davon aus, wenn sie Salmiak aufnimmt und es entsteht eine für beide Salze gesättigte Lösung.

Eine für zwei Salze gleichzeitig gesättigte Lösung enthält in der Regel von beiden weniger als die gesättigten Lösungen der einzelnen Salze. Eine gesättigte Salmiaklösung löst Chlorkalium, indem sie gleichzeitig etwas Salmiak abscheidet. Eine gesättigte Chlorkaliumlösung nimmt Salmiak auf, wobei sich aber gleichzeitig der Gehalt an Chlorkalium vermindert. 100 Thle. Wasser lösen bei 22⁰ 88,0 Thle. Salmiak oder 53,3 Thle. Chlorkalium. Aus einer Mischung beider Salze werden aber von 100 Thln. Wasser bei derselben Temperatur nur gelöst 30,4 Thle. Salmiak und 19,1 Thle. Chlorkalium. — In anderen Fällen beobachtet man indessen auch Erhöhung der Löslichkeit bei gleichzeitiger Lösung zweier Salze. Aus einem Gemisch von Natrium- und Ammoniumnitrat nehmen 100 Thle. Wasser bei 16⁰ 77,1 Thle. Natriumnitrat und 162,9 Thle. Ammoniumnitrat auf, während sich von den einzelnen Salzen in 100 Thln. reinem Wasser 84,7 Thle. Natriumnitrat oder 106 Thle. Ammoniumnitrat lösen. Die Löslichkeit des ersteren Salzes ist in der gemischten Lösung wieder vermindert, die des zweiten dagegen beträchtlich vermehrt. — Die Löslichkeit des Kaliumnitrats beträgt bei 21,3⁰ 32,6, die des Bleinitrats 53,3 in 100 Thln. reinem Wasser. Aus einer Mischung beider Salze werden aber von derselben Wassermenge aufgenommen 67,1 Thle. Kaliumnitrat und 119,6 Thle. Bleinitrat. Die Löslichkeit beider Salze erscheint in der gemischten Lösung erhöht.

Die Lösungen, welche in den angeführten Beispielen entstehen, wenn man zwei Salze gemischt mit Wasser in Berührung bringt, sind gesättigt für beide Bestandtheile des Salzgemisches. Sie vermögen von keinem dieser Bestandtheile mehr aufzunehmen (bei unveränderter Temperatur), auch nicht wenn man sie mit einem derselben allein, statt mit dem Salzgemisch, in Berührung bringt. Die Lösung z. B., welche 30,4 Thle. Salmiak und 19,1 Thle. Chlorkalium enthält, kann sowohl mit Salmiak als auch mit Chlorkalium zusammengebracht werden, ohne dass sich ihre Zusammensetzung ändert. Sie nimmt beim Erwärmen wohl noch von jenen Salzen auf, scheidet dieselben aber beim Abkühlen wieder ab, bis bei derselben Temperatur dieselbe Zusammensetzung erreicht ist, wie vorher. Die Zusammensetzung der Lösung ist bei constanter Temperatur unabhängig von der Zusammensetzung des festen Salzgemisches, aus welcher die Lösung entsteht, so lange nur dieses Gemisch von beiden Bestandtheilen so viel enthält, als zur Sättigung der gemischten Lösung nöthig ist. — Anderes beobachtet man in anderen Fällen. Erwärmt man 100 Thle. Wasser mit 30 Thln. Kaliumsulfat und 80 Thln. Ammoniumsulfat und kühlt auf 19,1⁰ ab, so enthält die entstehende Lösung 5,78 Thle. Kaliumsulfat und 64,7 Thle. Ammoniumsulfat. Erwärmt man nun diese Lösung mit Kaliumsulfat allein und kühlt danach wieder auf 19,1⁰ ab, so

zeigt sich der Gehalt der Lösung an Kaliumsulfat erhöht, an Ammoniumsulfat vermindert. Bei einem Versuche wurden z. B. in 15 ccm. der ursprünglichen Lösung 4 g Kaliumsulfat unter Erwärmen aufgelöst. Die Lösung enthielt nach dem Erkalten 7,7 Thle. Kaliumsulfat und nur noch 54,5 Thle. Ammoniumsulfat. Andere ähnliche Versuche zeigten, dass die Menge des Kaliumsulfates um so mehr zu- und die Menge des Ammoniumsulfats um so mehr abnimmt, je mehr man Kaliumsulfat anwendet. Umgekehrt nimmt die Menge des Kaliumsulfates ab und die des Ammoniumsulfates zu, wenn man steigende Mengen des letzteren Salzes mit der ursprünglichen Lösung in Berührung bringt. Eine solche Lösung erscheint also für keinen ihrer Bestandtheile gesättigt. Sie kann von jedem derselben noch weitere Mengen aufnehmen, aber allerdings nur, indem ein Theil des anderen Bestandtheiles aus der Lösung verdrängt wird. Diese Verdrängung kann nach einzelnen Beobachtungen so weit gehen, dass die Lösung von einem Bestandtheil nichts mehr enthält. Eine Lösung, die gleichzeitig Ammoniumsulfat und Kupfersulfat enthält, kann gleichfalls für keines dieser Salze gesättigt sein. Erwärmt man eine solche Lösung, die anfänglich äquivalente Mengen beider Salze enthielt, mit Ammoniumsulfat, lässt erkalten, giesst die Lösung von den ausgeschiedenen Krystallen ab, und wiederholt das Erwärmen mit Ammoniumsulfat in derselben Weise einige Male, so ist die blaue Farbe des Kupfersulfates in der Lösung kaum mehr zu erkennen und die chemischen Reactionen zeigen nur noch geringe Spuren von Kupfer an. — Salze, welche sich gegenseitig aus ihren Lösungen verdrängen, scheinen meistens isomorph zu sein oder krystallisirbare Doppelsalze mit einander bilden zu können. Auch solche Salze, die in der Lösung chemisch auf einander einwirken können, gestatten häufig nicht, eine gesättigte Lösung ihrer Mischung herzustellen. Doch schliesst keine dieser Eigenschaften zweier Salze aus, dass sich eine gemischte gesättigte Lösung bilden könne.

42. Eine Flüssigkeit kann von einer anderen Flüssigkeit im Allgemeinen auch nur eine begrenzte Menge aufnehmen. Zwei Flüssigkeiten, die in einander unlöslich sind, lagern sich nach ihrem specifischen Gewichte über einander (wie Oel und Wasser). Wenn jede von zwei Flüssigkeiten in der anderen nur in geringem Grade löslich ist, so entstehen beim Mischen derselben auch zwei Schichten, welche je aus einer der Flüssigkeiten vorwiegend bestehen. Wasser und Aether z. B. bilden bei gewissen Mengenverhältnissen zwei Schichten, von welchen die obere als eine gesättigte Lösung von Wasser in Aether betrachtet werden kann; sie enthält bei 20° auf 100 Thle. Aether 2,72 Thle. Wasser. Die untere erscheint als gesättigte Lösung von Aether in Wasser; sie enthält auf 100 Thle. Wasser 7,39 Thle. Aether. — Wasser und Amylalkohol bilden bei 18° zwei Schichten, von denen die eine in 100 Thln. 2,9 Thle. Amylalkohol und 97,1 Thle. Wasser, die andere 8,4 Thle. Wasser und 91,6 Thle. Amylalkohol enthalten. Amylalkohol und Wasser werden sich demnach bei 18° vollständig mischen, wenn in 100 Thln. der Mischung nicht mehr als 8,4 Thle. oder nicht weniger als 97,1 Thle. Wasser enthalten sind. Bei allen Verhältnissen, die zwischen diesen Grenzen liegen, findet keine gleichmässige Vermischung, sondern Bildung zweier verschieden zusammengesetzter Schichten statt. — Wenn die gegenseitige Löslichkeit anderer

Flüssigkeiten beträchtlicher ist, so rücken diese Grenzen näher zusammen und fallen schliesslich über einander. In letzterem Falle sind die beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse gleichmässig mischbar, wie z. B. Aethylalkohol und Wasser.

43. Die Grenzen der gegenseitigen Löslichkeit zweier Flüssigkeiten, wo solche bestehen, sind gleichfalls von der Temperatur abhängig. Die Löslichkeit wird bald grösser, bald kleiner bei steigender Temperatur. Häufig werden die beiden gesättigten Lösungen, welche dieselben Flüssigkeiten enthalten, in entgegengesetztem Sinne beeinflusst. Die Löslichkeit des Wassers in Amylalkohol nimmt mit steigender Temperatur zu: 100 Thle. Amylalkohol lösen bei 8⁰ 8,92 Thle., bei 26⁰ 9,73 Thle. Wasser. Die Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser nimmt dagegen mit steigender Temperatur ab: 100 Thle. Wasser lösen bei 0⁰ 4,23, bei 24⁰ 2,72 Thle. Amylalkohol. Bei etwa 50⁰ erreicht die Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser ein Minimum, um von da ab gleichfalls zuzunehmen. Auch die Löslichkeit von Butylalkohol oder von Essigäther in Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab, während die Löslichkeit des Wassers in jenen Flüssigkeiten zunimmt. — In anderen Fällen werden die Grenzen der gegenseitigen Löslichkeit beide durch Temperatursteigerung erhöht. Phenol, welches für sich allein erst bei 41⁰ schmilzt, bildet mit wenig Wasser eine selbst bei — 10⁰ nicht erstarrende Flüssigkeit, die als Lösung von Wasser in flüssigem Phenol angesehen werden kann; viel Wasser nimmt Phenol bis zu gewissen Grenzen auf und bildet eine Lösung, die mit der ersteren nicht mischbar ist. Es enthalten nun 100 Thle. dieser beiden gesättigten Lösungen:

	Phenol in Wasser	Wasser in Phenol
bei 10⁰ . . .	7,3 Proc.	26,5 Proc.
„ 20⁰ . . .	7,7 „	28,0 „
„ 50⁰ . . .	11,3 „	37,0 „
„ 60⁰ . . .	15,3 „	44,5 „

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, wie die Löslichkeitsgrenzen beide durch die Temperatursteigerung anfangs langsam, später schneller erhöht werden und wie sich dieselben dadurch einander nähern. Gegen 70⁰ schon fallen die Grenzen über einander und von dieser Temperatur an sind Phenol und Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. — Auch andere Flüssigkeiten, die bei gewöhnlicher Temperatur begrenzte Löslichkeit zeigen, werden bei höheren Temperaturen vollständig, in jedem Verhältnisse mischbar, manche freilich erst, wenn sie in verschlossenen Gefässen über ihren Siedepunkt erhitzt werden. Unter solchen Umständen mischt sich z. B. bei 123⁰ Isobutylalkohol, bei 114⁰ Anilin vollständig mit Wasser.

44. Die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit wird gewöhnlich als Absorption bezeichnet. Die Löslichkeit (oder Absorbirbarkeit) eines Gases ist verschieden, je nach der Natur des Gases und des Lösungsmittels, und veränderlich mit der Temperatur, wie die Löslichkeit fester und flüssiger Stoffe. Ein Unterschied zeigt sich aber darin, dass die Gasmenge, welche von einer gegebenen Quantität Flüssigkeit aufgenommen

werden kann, wesentlich von dem Drucke abhängig ist, unter welchem das zu lösende Gas steht [1]).

45. Man kann den Gehalt einer Gaslösung in derselben Weise angeben wie den Gehalt anderer Lösungen, durch die Gewichtsmenge des Gases, welche von 100 Thln. des Lösungsmittels aufgenommen wird, oder welche in 100 Thln. der Lösung enthalten ist. Man pflegt jedoch Gasmengen gewöhnlich durch ihr Volum, statt durch ihr Gewicht, zu messen, und zwar, da das Volum der Gase mit Druck und Temperatur veränderlich ist, durch das Volum bei der Normaltemperatur 0° und unter dem Normaldrucke einer Atmosphäre (760 mm Quecksilber). Die Angabe der Löslichkeit eines Gases nach dem Gewichte kann leicht auf die Angabe nach dem Volum umgerechnet werden, wenn man nur weiss, wie viel die Volumeinheit des Gases bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre wiegt. — Man nennt das bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre gemessene Gasvolum, welches von der Volumeinheit des Lösungsmittels unter dem Drucke einer Atmosphäre bei irgend einer Temperatur absorbirt wird, den Absorptionscoefficienten für jene Temperatur.

46. Die Beziehung der Löslichkeit von Gasen zum Drucke wird in vielen Fällen mit grosser Annäherung durch ein sehr einfaches Gesetz ausgedrückt: die bei constanten Temperaturen gelösten Gasmengen sind direct proportional dem Drucke, unter welchem das Gas bei der Absorption steht. Bei einem Drucke von zwei Atmosphären nimmt dieselbe Menge des Lösungsmittels doppelt so viel, bei dem Drucke einer halben Atmosphäre halb so viel auf, als bei dem Drucke einer Atmosphäre, — wenn die Menge des Gases durch ihr Gewicht oder durch ihr Volum unter Normalumständen gemessen wird. Man pflegt diese Beziehung das Henry-Dalton'sche Gesetz zu nennen. Es wird unten zu besprechen sein (§. 50), in welchen Grenzen und mit welcher Annäherung dasselbe gültig ist.

Das Henry-Dalton'sche Gesetz gestattet die Angabe der Löslichkeit für Gase, die dasselbe befolgen, zu vereinfachen. Bekanntlich ist nach dem Mariotte'schen Gesetze das Volum der Gase (näherungsweise und in gewissen Grenzen) umgekehrt proportional dem Drucke. Das Volum derselben Gasmenge ist bei doppeltem Drucke halb so gross, bei halbem Drucke doppelt so gross als bei einfachem Drucke. Dasselbe Volum fasst daher bei verschiedenen Drucken verschieden grosse Gasmengen, die dem Drucke proportional wachsen, bei doppeltem Druck die doppelte Menge, bei halbem Druck die halbe Menge. Hält man diese Thatsache zusammen mit dem Henry-Dalton'schen Gesetze, wonach die absorbirte

[1]) Die Löslichkeit fester Körper scheint auch nicht ganz unabhängig von dem Drucke zu sein, der auf der Lösung lastet. Diese Löslichkeit wird mit steigendem Drucke vermuthlich kleiner, wenn das Volum der Lösung grösser ist als das Volum der Bestandtheile, wie z. B. bei dem Salmiak; sie vermehrt sich dagegen, wenn die Auflösung unter Contraction erfolgt, wie bei dem Chlornatrium und anderen Salzen. Doch sind sehr grosse Druckkräfte erforderlich, um die Aenderung der Löslichkeit fester Körper merklich zu machen. Unter einem Drucke von 100 Atmosphären fand sich z. B. die Löslichkeit des Salmiaks um etwa 0,63 Proc. kleiner, die Löslichkeit des Chlornatriums etwa 0,42 Proc. grösser als unter gewöhnlichem Druck. Solche Aenderungen sind verschwindend klein gegen den Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit der Gase.

Gasmenge gleichfalls dem Drucke proportional ist, so erkennt man, dass bei constanter Temperatur von derselben Flüssigkeitsmenge unter verschiedenen Drucken **gleich grosse** Volume des Gases absorbirt werden, wenn man diese Volume misst **unter dem Drucke selbst**, unter welchem die Absorption stattfindet.

Das von der Volumeinheit des Lösungsmittels unter beliebigem Drucke absorbirte Gasvolum wird daher unmittelbar durch den oben definirten **Absorptionscoefficienten** angegeben (soweit das **Henry-Dalton'**sche Gesetz gültig ist). — Der Absorptionscoefficient des Stickstoffoxydulgases in Wasser wird z. B. bei 0° zu 1,305, bei 20° zu 0,670 angegeben; das heisst also, ein Liter Wasser absorbirt bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre 1,305 Liter Stickoxydulgas, und unter dem Drucke von p Atmosphären ein ebenso grosses Volum, welches aber jetzt die p fache Gasmenge enthält; bei 20° nimmt 1 Liter Wasser 0,67 Liter desselben Gases auf, gemessen bei 0°, aber unter dem Drucke p, unter welchem die Absorption stattfindet.

47. Die folgende Tabelle enthält die Absorptionscoefficienten für einige Gase in Wasser und in Alkohol bei 0 und bei 20°. Sie lässt erkennen, welche Unterschiede die Natur des Gases und des Lösungsmittels, sowie die Temperatur bedingen können.

Absorptionscoefficienten				
von	in Wasser		in Alkohol	
	bei 0°	bei 20°	bei 0°	bei 20°
Sauerstoff	0,0411	0,0284	0,2840	0,2840
Wasserstoff	0,0193	0,0193	0,0692	0,0667
Stickstoff	0,0203	0,0140	0,1263	0,1204
Stickoxydul	1,3053	0,6700	4,1780	3,0253
Kohlenoxyd	0,0329	0,0231	0,2044	0,2044
Kohlendioxyd	1,7967	0,9014	4,3295	2,9465
Methan (Sumpfgas)	0,0545	0,0350	0,5226	0,4710
Aethylen	0,2563	0,1488	3,5950	2,7131
Schwefelwasserstoff	4,3706	2,9053	17,891	7,415

48. Man sieht, dass in der Regel in Wasser wie in Alkohol der Absorptionscoefficient mit steigender Temperatur abnimmt; nur Wasserstoff in Wasser, Sauerstoff und Kohlenoxyd in Alkohol werden bei 0° und bei 20° in merklich gleicher Menge aufgenommen. — Dieselbe Regel gilt auch für höhere Temperaturen, soweit man untersucht hat, und für tiefere bis zur Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels. Im Momente des Erstarrens werden gelöste Gase gewöhnlich vollständig frei. Wasser scheidet die in ihm aufgelöste Luft beim Gefrieren in Blasen ab; aus Silber, welches in geschmolzenem Zustande Sauerstoff absorbiren kann, entweicht dieser im Momente des Erstarrens (Spratzen). — In einigen Fällen, wo bei der Temperatur des Gefrierens der Flüssigkeit das absorbirte Gas mit der

Flüssigkeit eine Verbindung nach festem Verhältnisse bilden kann, entsteht diese Verbindung und es entweicht dann natürlich kein Gas. Chlorwasser gefriert ohne Gasentwickelung unter Bildung von Eis und Chlorhydrat; wässerige, schweflige Säure gefriert ohne Gasentwickelung, indem sich Eis und eine feste Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser bildet.

49. Aus den Angaben obiger Tabelle ist ferner zu ersehen, dass der Absorptionscoefficient desselben Gases verschieden ist in Alkohol und in Wasser. Alkohol kann von allen aufgeführten Gasen mehr absorbiren als Wasser. — Flüssigkeiten, welche bereits eine andere Substanz in Lösung enthalten, absorbiren meistens weniger Gas als reine. Wasser z. B., welches Salze oder Schwefelsäure aufgelöst enthält, absorbirt im Allgemeinen weniger Gas als reines Wasser; aus Wasser, welches für eine bestimmte Temperatur und einen gegebenen Druck mit einem Gase gesättigt ist, kann man letzteres häufig mindestens zum grossen Theil durch Auflösen eines Salzes in dem Wasser oder durch Zusatz von Schwefelsäure austreiben. Geschmolzenes Silber absorbirt eine erhebliche Menge Sauerstoff aus der umgebenden Luft; wird dann ein dem des Silbers gleiches Gewicht geschmolzenes Gold hinzugegossen, so entweicht der absorbirte Sauerstoff unter Aufbrausen. — Wo durch Zusatz eines Salzes zu einer Flüssigkeit die Absorptionsfähigkeit derselben für ein Gas erheblich vermehrt wird, scheint immer sich eine, wenn auch nur mit schwacher Verwandtschaft zusammengehaltene, Verbindung nach festem Verhältniss zu bilden, als deren Auflösung in der Flüssigkeit die scheinbare Absorption zu betrachten ist. So absorbirt das Wasser in erhöhtem Grade Kohlendioxyd bei Gegenwart von gewöhnlichem Natriumphosphat, Stickoxydgas bei Gegenwart von Eisenvitriol, Kohlenoxydgas bei Gegenwart von Kupferoxydulsalzen. Obgleich die so entstehenden Flüssigkeiten schon beim Erhitzen und bei Verminderung des auf ihnen lastenden Druckes das Gas entweichen lassen, scheinen sie es doch in leicht zersetzbarer Verbindung nach festem Verhältnisse gelöst zu enthalten; für die Bildung einer solchen Verbindung spricht z. B. die dunkelgrünbraune Färbung, welche bei der Aufnahme des Stickoxydgases durch eine wässerige Eisenvitriollösung auftritt, während diese Lösung selbst und die durch Absorption von Stickoxydgas in reinem Wasser entstehende Flüssigkeit eine solche Farbe nicht zeigen.

50. Das Henry-Dalton'sche Gesetz, wonach die absorbirte Gasmenge dem Drucke proportional sein soll, ist nicht ohne Ausnahmen. Am besten gehorchen demselben die wenig löslichen Gase, zu denen die meisten der in obiger Tabelle verzeichneten gehören. Man hat auch constatirt, dass das Gesetz für löslichere Gase mit der Erfahrung stimmt, wenn die Absorption unter nicht sehr grossem Drucke stattfindet. Sobald aber unter höheren Drucken grössere Gasmengen gelöst werden, zeigen sich häufiger stärkere Abweichungen. Kohlendioxyd, von welchem Wasser bei 15° etwa sein eigenes Volum aufnehmen kann, gehorcht dem Gesetze näherungsweise noch bis zu einem Drucke von ca. 4 Atmosphären; bei noch weiterer Steigerung des Druckes wird aber beträchtlich weniger von dem Gase gelöst, als nach dem Henry-Dalton'schen Gesetze zu erwarten wäre. Die Löslichkeit des Kohlendioxydes in Wasser ist offenbar nicht unbegrenzt; das durch genügend hohen Druck verflüssigte Kohlendioxyd mischt sich nicht in jedem Verhältnisse mit Wasser.

51. Das Henry-Dalton'sche Gesetz gilt nicht mehr oder erst für gewisse höhere Temperaturen bei solchen Gasen, die schon unter niedrigem Drucke in sehr grossen Mengen von dem Lösungsmittel aufgenommen werden, wie z. B. Schwefeldioxyd, Ammoniak oder Chlorwasserstoff in Wasser. Die folgende Zusammenstellung giebt diejenigen Mengen der drei genannten Gase (in Grammen und in Cubikcentimetern unter Normalumständen gemessen) an, welche von 1 ccm Wasser bei verschiedenen Temperaturen unter dem Drucke einer Atmosphäre gelöst werden.

Temperatur	Chlorwasserstoff	Schwefeldioxyd	Ammoniak
0^0	0,825 g = 504,8 ccm	—	0,899 g = 1180,4 ccm
10	0,772 „ = 472,4 „	0,154 g = 53,9 ccm	0,684 „ = 898,1 „
20	0,721 „ = 441,2 „	0,104 „ = 36,4 „	0,518 „ = 680,2 „
50	0,596 „ = 364,7 „	0,045 „ = 15,6 „	0,284 „ = 372,9 „
100	—	—	0,074 „ = 97,2 „

Man hat nun die Absorptionsgrösse derselben Gase auch für andere Druckkräfte, und für die beiden letzteren Gase bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die folgenden Mengen (in Grammen) werden von 1 g Wasser unter den beistehenden Drucken (in Millimeter Quecksilberhöhe) absorbirt:

Chlorwasserstoff bei 0^0	Schwefeldioxyd	
	bei 20^0	bei 50^0
100 mm = 0,657 g	100 mm = 0,016 g	200 mm = 0,012 g
500 „ = 0,782 „	500 „ = 0,071 „	400 „ = 0,024 „
1000 „ = 0,856 „	1000 „ = 0,137 „	800 „ = 0,047 „
—	—	1000 „ = 0,059 „

Ammoniak		
bei 0^0	bei 40^0	bei 100^0
100 mm = 0,280 g	100 mm = 0,064 g	700 mm = 0,068 g
500 „ = 0,692 „	500 „ = 0,251 „	1400 „ = 0,135 „
1000 „ = 1,126 „	1000 „ = 0,404 „	—
1500 „ = 1,656 „	1500 „ = 0,493 „	—

Man ersieht leicht, dass bei niedrigen Temperaturen alle drei Gase bezüglich der Absorption in Wasser dem Henry-Dalton'schen Gesetze keineswegs folgen, dass aber dieses Gesetz für das Schwefeldioxyd von 50^0 an, für Ammoniakgas erst von 100^0 an Gültigkeit zeigt.

52. Es wurde bisher vorausgesetzt, dass die absorbirende Flüssigkeit nur allein mit dem Gase in Berührung sei, welches absorbirt werden soll. Von dem Drucke dieses Gases hängt die absorbirte Menge desselben in der besprochenen Weise ab. Der Gesammtdruck über der Flüssigkeit kann jedoch unter Umständen grösser sein, — wenn nämlich noch andere Gase zugegen sind. Aber auch in diesem Falle kommt bezüglich der Absorption eines jeden Gases nur dessen eigener Druck, — nicht der Druck anderer Gase und nicht der Gesammtdruck in dem Gasgemenge über der Flüssigkeit, — in Betracht.

Der Gesammtdruck in einem Gasgemenge setzt sich zusammen aus den sogenannten Partialdrucken der einzelnen Gemengtheile, d. h. aus den Druckkräften, welche jedes der gemengten Gase für sich ausübt. Der Partialdruck eines Gemengtheiles ist gleich dem Drucke, den derselbe ausüben würde, wenn er mit unveränderter Menge in demselben Raume allein vorhanden wäre. Die atmosphärische Luft (von Wasserdampf und Kohlensäure befreit) enthält in 100 Volumtheilen 20,9 Vol. Sauerstoff und 79,1 Vol. Stickstoff. Denkt man sich aus einem abgegrenzten Volum den Stickstoff entfernt, so würde der Sauerstoff, für sich allein den ganzen Raum erfüllend, einen Druck von 0,209 Atm. ausüben, wenn der Gesammtdruck in dem Gemische eine Atmosphäre betrug. Der Stickstoff für sich allein würde in demselben Raume einen Druck von 0,791 Atm. ausüben. Dieses sind die Partialdrucke der beiden Gemengtheile der Luft.

Aus einem Gemisch mehrerer absorbirbarer Gase wird von jedem Gemengtheile so viel aufgenommen, als seinem Partialdrucke entspricht. Wasser absorbirt nach der obigen Tabelle bei 20° unter dem Drucke einer Atmosphäre 0,0284 Vol. Sauerstoff und 0,0140 Vol. Stickstoff, gemessen bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre. Aus atmosphärischer Luft, wo die oben berechneten Partialdrucke in Betracht kommen, werden demnach $0{,}0284 \cdot 0{,}209 = 0{,}0059$ Vol. Sauerstoff und $0{,}014 \cdot 0{,}791 = 0{,}0111$ Vol. Stickstoff aufgenommen. In dem gelösten Gasgemenge ist der Sauerstoffgehalt relativ grösser wegen des grösseren Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs.

Wenn man in einem abgeschlossenen Raume eine begrenzte Menge eines Gasgemisches mit einer absorbirenden Flüssigkeit in Berührung bringt, so wird durch die Absorption die Zusammensetzung der Mischung und der Partialdruck der Bestandtheile geändert. In diesem Falle ist für die von jedem Bestandtheile gelöste Menge der Partialdruck nach stattgehabter Absorption maassgebend. Kennt man die Absorptionscoefficienten der Gemengtheile, die Zusammensetzung und das Volum des ursprünglichen Gemisches und die Menge der absorbirenden Flüssigkeit, so kann man berechnen, wie viel von jedem Bestandtheil gelöst wird. Kennt man die Gesammtmenge der ursprünglichen Mischung, die Absorptionscoefficienten der Bestandtheile und die Menge der absorbirten Mischung, so kann man auf die Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung schliessen. Man hat auf diese bei der Absorption von Gasen herrschenden Beziehungen eine sinnreiche Methode der Gasanalyse gründen können.

53. Bringt man eine Gaslösung, die unter gegebenen Umständen gesättigt ist, in einen Raum, wo der Druck des gelösten Gases über der

Flüssigkeit geringer ist, als er bei der Sättigung war, so muss ein Theil des gelösten Gases entweichen, bis die gelöst bleibende Menge dem Partialdrucke des betreffenden Gases in dem Raume entspricht. Ist dieser Partialdruck dauernd gleich Null, so muss allmälig alles Gas aus der Lösung entweichen. Wasser, bei Atmosphärendruck mit Stickoxyd gesättigt, in einen mit gewöhnlicher Luft gefüllten Raum gebracht, muss so lange Stickoxyd abgeben, bis der Partialdruck des Stickoxydgases in dem Raume so gross geworden ist, dass er den Rest des Gases in der Lösung halten kann. An freier Luft muss alles Stickoxyd entweichen, weil hier der Partialdruck Null bleibt. — Wässerige Ammoniaklösung giebt in einem begrenzten Raume nur einen Theil des Ammoniaks ab, bis dessen Druck in dem Raume über der Flüssigkeit hinreichend gross geworden ist. Bringt man in diesen Raum Schwefelsäure, die das gasförmige Ammoniak vollständig zu absorbiren und zu binden vermag, so müssen immer neue Mengen des Gases aus der Lösung entweichen, bis kein Ammoniak mehr darin enthalten ist.

Man kann den Partialdruck eines Gases über der Lösung desselben auch dadurch verkleinern, dass man einen Strom eines anderen Gases über oder durch die Flüssigkeit leitet, der jede ausgeschiedene Menge des gelösten Gases mit sich fortführt. Die Flüssigkeit wird in Folge dessen gleichfalls vollständig von dem anfänglich gelösten Gase befreit.

Aehnlich wirkt das Kochen einer Gaslösung. Die Dämpfe, welche die absorbirenden Flüssigkeiten (Wasser oder Alkohol) ausgeben, mischen sich mit den Gasen, die über der Flüssigkeit stehen; ihr Partialdruck muss stets von dem Gesammtdruck in Abrechnung gebracht werden, wenn man denjenigen Druck finden will, von welchem die absorbirte Menge der übrigen Gase abhängt. Mit der Temperatur steigt nun der Partialdruck der von der Flüssigkeit ausgegebenen Dämpfe, während gleichzeitig die Absorptionsfähigkeit abnimmt. Beim Kochen füllt sich daher der Raum über der Flüssigkeit mehr und mehr mit dem reinen Dampf, der die ausgeschiedenen Gasmengen immer wieder fortführt, bis die Flüssigkeit kein Gas mehr enthält.

Anders verhalten sich zuweilen solche Lösungen, welche sehr grosse Gasmengen sehr fest gebunden enthalten, wie z. B. wässerige Chlorwasserstofflösung. Aus den oben angeführten Zahlen geht hervor, dass die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Chlorwasserstoff durch Erhöhung der Temperatur wie durch Verminderung des Drucks erheblich weniger geschwächt wird, als für andere Gase. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Chlorwasserstofflösung verliert wohl auch Gas beim Erhitzen, aber sie enthält noch grosse Mengen derselben, wenn sie zum Sieden kommt; und eine verdünnte Lösung zum Kochen erhitzt, scheidet verhältnissmässig so wenig Chlorwasserstoff aus, dass die Menge des verdampfenden Wassers überwiegt; die verdünnte Lösung wird concentrirter. Chlorwasserstoff kann daher durch Kochen nicht aus einer wässerigen Lösung vollständig entfernt werden; die Zusammensetzung der Lösung, ob sie anfänglich verdünnt oder concentrirt war, nähert sich einer Grenze, bei welcher Wasserdampf und Chlorwasserstoff in eben dem Verhältniss entweichen, wie sie in dem Rest der Lösung enthalten sind. Bei dieser Grenze angelangt, bleibt die Zusammensetzung der Lösung unverändert, bis Alles verdampft ist (vorausgesetzt, dass das Sieden unter constantem Druck erfolgt, vergl. §. 513).

Die stöchiometrischen Gesetze.

54. Die eigentlichen chemischen Verbindungen enthalten nach §. 28 ihre Elementarbestandtheile stets in einem ganz bestimmten, nur von der Natur dieser Bestandtheile abhängigen Verhältnisse. Fast gleichzeitig mit der Feststellung dieser Thatsache hat man aber noch weitere wichtige Entdeckungen hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen gemacht. Die Gewichtsverhältnisse, nach welchen verschiedene Verbindungen ihre Elemente enthalten, sind nicht nur jedes für sich constant, sondern sie stehen auch unter einander in einer merkwürdigen Beziehung, gültig für alle Verbindungen, welche dieselben Elemente enthalten.

Man hat gefunden, dass sich die quantitative Zusammensetzung aller Verbindungen nach festen Verhältnissen unter einen sehr einfachen Ausdruck bringen lässt. Man kann für jedes Element eine gewisse Zahl ermitteln, welche nur von der Natur des betreffenden Elementes abhängt, und welche die Eigenschaft hat, dass eine jede Verbindung ihre Elemente dem Gewichte nach entweder geradezu im Verhältniss jener Zahlen enthält, oder aber im Verhältniss einfacher Multipla derselben. Bezeichnet man mit M jene Zahl für irgend ein Element, mit M_1 für ein anderes, mit M_2 für ein drittes etc., und mit p, q, r etc. beliebige kleine ganze Zahlen, so kann das Gewichtsverhältniss dieser Elemente in irgend einer ihrer Verbindungen immer durch $pM : qM_1 : rM_2$ etc. dargestellt werden. Die kleinen ganzzahligen Coefficienten p, q, r etc. wechseln von einer Verbindung zur anderen. Die Zahlen M, M_1, M_2 etc. aber sind Constanten, die für dieselben Elemente stets dieselben bleiben.

Man bezeichnet diese merkwürdige Thatsache als das Gesetz der constanten chemischen Proportionen. Ueber die Bedeutung desselben waren die Ansichten der Chemiker zu verschiedenen Zeiten verschieden, und verschieden waren danach auch die Namen, die man für die constanten Zahlen M, M_1, M_2 etc. vorgeschlagen und gebraucht hat. Wo es sich nur um deren eben erwähnte durch die Erfahrung festgestellte Eigenschaft handelte, wurden sie häufig als stöchiometrische Quantitäten, als Mischungs- oder Verbindungsgewichte bezeichnet. Der letztere Name soll hier vorläufig angewendet werden, so lange nicht auf die theoretische Deutung der in Rede stehenden Erfahrung eingegangen wird.

55. Da die Verbindungsgewichte nur dazu dienen sollen, das Verhältniss auszudrücken, in welchem die Bestandtheile dem Gewichte

nach eine chemische Verbindung zusammensetzen, so ist es völlig gleichgültig, auf welche Einheit man sie bezieht. Für ein beliebiges Element kann man das Verbindungsgewicht ganz willkürlich festsetzen, um alle anderen darauf zu beziehen. Zu diesem Zwecke, als Ausgangspunkt bei Bestimmung der Verbindungsgewichte, sind von jeher nur zwei Elemente in Frage gekommen: der Wasserstoff, weil sich herausgestellt hat, dass dessen Verbindungsgewicht das kleinste von Allen ist, und der Sauerstoff, weil derselbe mit fast allen anderen Elementen Verbindungen eingeht und somit das Verbindungsgewicht derselben unmittelbar zu bestimmen gestattet. Wenn man vom Sauerstoff ausgeht und dessen Verbindungsgewicht gleich 100 setzt, so folgt man einem Gebrauche, der nach Berzelius' Vorgang lange Zeit bei vielen Chemikern üblich war. Heute setzt man gewöhnlich das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs gleich 1, wie es seiner Zeit schon Dalton gethan. Die Zahlenwerthe der Verbindungsgewichte werden dann alle grösser als die Einheit, und haben nicht mehr als zwei bis höchstens drei Stellen, wenn man Brüche vernachlässigt. Dadurch wird es wesentlich erleichtert, die Verbindungsgewichte wenigstens für die wichtigsten Elemente im Gedächtnisse zu behalten.

56. Für alle anderen Elemente ausser dem Wasserstoff müssen sich die Verbindungsgewichte aus den Ergebnissen der quantitativen Untersuchung ihrer Verbindungen herleiten lassen. Man muss zu diesem Zweck bestimmen, welche Gewichtsmenge von einem Elemente mit einem Verbindungsgewichte des Normalelementes, des Wasserstoffs, oder aber mit dem bereits festgestellten Verbindungsgewichte irgend eines anderen Elementes in Verbindung treten kann. Entweder diese Gewichtsmenge selbst oder ein ganzzahliges Multiplum, oder ein rationaler Bruchtheil desselben, kann dann als Verbindungsgewicht betrachtet werden.

Es ist klar, dass man für ein Element mehrere Werthe des Verbindungsgewichtes annehmen kann, die dem Gesetz der constanten Proportionen gleich gut genügen. Dieselben müssen nur unter einander in einfachem Verhältnisse stehen. Denn wenn z. B. M und M_1 als Verbindungsgewichte zweier Elemente betrachtet werden können, weil eine Verbindung dieser Elemente in dem Verhältniss $M : M_1$ zusammengesetzt ist, so kann man anstatt M_1 auch $M_2 = 2\,M_1$, oder $M_3 = {}^1/_2\,M_1$ als Verbindungsgewichte des betreffenden Elementes nehmen. Die Zusammensetzung jener Verbindung wird dann immer noch in derselben einfachen Weise dargestellt, durch das Verhältniss $2\,M : M_2$, oder $M : 2\,M_3$ etc. Um für ein Element zu einem bestimmten Werthe der Verbindungsgewichte zu kommen, muss demnach eine Auswahl getroffen werden unter den verschiedenen möglichen Werthen desselben, oder es muss eine Annahme darüber gemacht werden, wie viele Verbindungsgewichte von dem betreffenden Elemente in der Verbindung, welche zur Bestimmung dient, enthalten sein sollen. Die Gründe, welche dabei maassgebend sind, haben jedoch, wie ausdrücklich hervorzuheben ist, nichts mit dem Gesetze der constanten Proportionen zu schaffen.

57. Die quantitative Zusammensetzung einer Verbindung als unmittelbares Resultat der Analyse wird gewöhnlich in Procenten angegeben, hauptsächlich um zur Controle der Analyse bequem übersehen

zu können, ob die Summe der Gewichte der Bestandtheile gleich ist dem Gewicht der analysirten Substanz. Zur Bestimmung unbekannter Verbindungsgewichte muss man aus solchen Angaben berechnen, wie viel von den betreffenden Elementen mit dem bereits bekannten Verbindungsgewichte anderer Elemente verbunden ist. Das Wasser z. B. enthält in 100 Thln. 11,1 Thle. Wasserstoff und 88,9 Thle. Sauerstoff. Aus dieser Angabe berechnet sich aber leicht, dass in dem Wasser auf 100 Gewthle. Sauerstoff 12,5 Gewthle. Wasserstoff kommen. 12,5 könnte als Verbindungsgewicht des Wasserstoffs genommen werden, wenn dasjenige des Sauerstoffs = 100 gesetzt wird. Dagegen berechnen sich auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff. Wenn daher das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs gleich 1 angenommen wird, so muss das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 8 gesetzt werden, oder gleich einer anderen Zahl, die zu 8 in einfachem rationalem Verhältnisse steht. Früher wurde in der That 8 als Verbindungsgewicht des Sauerstoffs benutzt. Heute dient als solches die Zahl 2 mal 8 oder 16. Die quantitative Zusammensetzung des Wassers wird danach ausgedrückt durch das Verhältniss von zwei Verbindungsgewichten (oder 2 Gewthln.) Wasserstoff zu einem Verbindungsgewicht (oder 16 Gewthln.) Sauerstoff.

58. Die quantitative Zusammensetzung einer chemischen Verbindung kann man auf zwei Wegen ermitteln, durch Synthese, indem man die Verbindung aus ihren Bestandtheilen sich bilden lässt und zusieht, welche Menge derselben aus einer gewogenen Menge der Bestandtheile entsteht, oder durch Analyse, indem man eine gewogene Menge der Verbindung in ihre Bestandtheile zerlegt und bestimmt, wie viel von jedem Bestandtheil sich daraus erhalten lässt. Bei der Ausführung solcher Versuche stösst man auf beiden Wegen in vielen Fällen auf Schwierigkeiten, welche die Genauigkeit des Resultats beeinträchtigen. Es ist darum von höchster Wichtigkeit, dass die Verbindungen und chemischen Processe, durch welche man das Verbindungsgewicht eines Elementes bestimmen will, mit Sorgfalt ausgewählt werden. Um genaue Resultate zu erhalten, müssen vor allen Dingen die Stoffe, von denen man ausgeht, völlig rein erhalten werden können, die Processe, durch welche sie in Verbindung gebracht oder zerlegt werden, müssen möglichst glatt und einfach verlaufen und endlich muss sich die Gewichtsmenge der betheiligten Stoffe vor und nach der Reaction mit Sicherheit ermitteln lassen.

Es muss selbstverständlich dem speciellen Theil überlassen bleiben, die Methoden ausführlich zu schildern, die man zur Bestimmung der Verbindungsgewichte wirklich benutzt hat. Die folgenden Beispiele sollen nur zeigen, wie man dabei im Allgemeinen vorgegangen ist.

59. Da das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit dienen soll, so würde am unmittelbarsten zu den Verbindungsgewichten anderer Elemente die quantitative Untersuchung ihrer Wasserstoffverbindungen führen. Allein nur für den Sauerstoff hat man es zweckmässig gefunden, das Verbindungsgewicht direct mit dem des Wasserstoffs zu vergleichen, durch Synthese des Wassers. Man hat beobachtet, dass sehr genau 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff zu Wasser sich verbinden. Daraus konnte die Gewichtszusammensetzung des Wassers ermittelt werden, indem man noch die specifischen Gewichte der beiden Gase Um bestimmte. aber

von den Unsicherheiten frei zu sein, die der Wägung von Gasen stets anhaften, hat man noch einen anderen Weg eingeschlagen. Reiner Wasserstoff wurde über glühendes Kupferoxyd geleitet und nahm dort eine Quantität Sauerstoff auf, die aus dem Gewichtsverluste des Kupferoxydes bestimmt werden konnte. Der gebildete Wasserdampf wurde condensirt oder durch hygroskopische Substanzen aufgefangen und als Wasser gewogen. Die Differenz zwischen dem Gewichte des aufgenommenen Sauerstoffs und des gebildeten Wassers war das Gewicht des in letzterem enthaltenen Wasserstoffs. So konnte das Gewichtsverhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff mit aller Schärfe bestimmt werden. Es fand sich auf beiden Wegen sehr nahe übereinstimmend, dass 100 Gewthle. Sauerstoff sich mit 12,53 Gewthln. Wasserstoff verbunden hatten, oder mit einem Gewthle. Wasserstoff 7,98 Gewthle. Sauerstoff. Wenn daher das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt wird, so ist das genaue Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 15,96, wofür man gewöhnlich mit hinreichender Annäherung die runde Zahl 16 zu setzen pflegt (vergl. §. 70).

60. Die Verbindungsgewichte der meisten anderen Elemente sind indirect, durch Vermittelung des Sauerstoffs, auf Wasserstoff als übliche Einheit bezogen. In der That lässt sich die Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen sehr oft synthetisch oder analytisch hinreichend sicher bestimmen, um Verbindungsgewichte zu ermitteln. Man findet z. B., dass bei der Verbrennung von Kohlenstoff aus 100 Gewthln. dieses Elementes unter Aufnahme von Sauerstoff 366,7 Gewthle. Kohlendioxyd entstehen. In dem Kohlendioxyd nimmt man aber zwei Verbindungsgewichte oder 32 Gewthle. Sauerstoff auf ein Verbindungsgewicht Kohlenstoff an. Auf 32 Gewthle. Sauerstoff kommen nach dem Ergebniss der Synthese sehr genau 12 Gewthle. Kohlenstoff. Das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs ist daher gleich 12.

Ebenso kann man, auf analytischem Wege, die Verbindungsgewichte vieler Metalle ermitteln, indem man gewogene Mengen ihrer Oxyde zerlegt und das entstandene Metall wieder wiegt. Man findet so z. B., dass mit 16 Gewthln. Sauerstoff verbunden sind: im Kupferoxyd 63,5 Gewthle. Kupfer, im Quecksilberoxyd 200 Gewthle. Quecksilber etc. Man kann danach diese Zahlen als Verbindungsgewichte benutzen.

61. Ausser dem Sauerstoff hat namentlich das Chlor und das Silber als Ausgangspunkt zur Bestimmung von Verbindungsgewichten (und auch zu anderen wichtigen Untersuchungen über quantitative Zusammensetzung chemischer Verbindungen) gedient, hauptsächlich deshalb, weil die Verbindung beider Elemente, das Chlorsilber, sich leicht quantitativ bestimmen lässt und weil die beiden Elemente aus anderen Verbindungen leicht in Chlorsilber übergeführt werden können. Sobald daher die Zusammensetzung des Chlorsilbers bekannt ist, kann auch das Gewicht irgend einer Menge Silber oder Chlor einfach ermittelt werden, indem man sie als Chlorsilber wägt.

Durch besonders sorgfältige Versuche hat man daher die Verbindungsgewichte des Silbers und des Chlors zu bestimmen versucht, indem man zunächst die Zusammensetzung des Chlorsilbers durch Synthese feststellte. Es fand sich, dass aus 100 Gewthln. ganz reinem, metallischem

Silber 132,84 Gewthle. Chlorsilber entstehen, und da man in dem Chlorsilber ein Verbindungsgewicht Silber auf ein Verbindungsgewicht Chlor annimmt, so ist das Verhältniss dieser beiden Verbindungsgewichte 100 : 32,84. Chlorsilber entsteht aber auch durch Reduction von Silberchlorat mittelst schwefliger Säure und zwar geben 100 Gewthle. Silberchlorat 74,92 Gewthle. Chlorsilber. Bei der Reduction wird nur Sauerstoff weggenommen; es entsteht dabei keine andere Chlor- oder Silberverbindung. In dem Chlorat muss darum Chlor und Silber in demselben Verhältniss enthalten sein wie im Chlorsilber. Man nimmt aber an, dass das Silberchlorat auf ein Verbindungsgewicht Silber und ein Verbindungsgewicht Chlor drei Verbindungsgewichte (oder 48 Gewthle.) Sauerstoff enthalte. Auf 48 Gewthle. Sauerstoff kommen nach dem Ergebniss der Analyse des Chlorats 143,39 Chlor plus Silber. 143,39 ist die Summe der gesuchten Verbindungsgewichte, deren Verhältniss oben schon bestimmt wurde. Die Verbindungsgewichte selbst bezogen auf Sauerstoff = 16, berechnen sich daraus für Silber = 107,93 und für Chlor = 35,46. Man pflegt dafür gewöhnlich, wo es auf die äusserste Genauigkeit nicht ankommt, in runden Zahlen 108 und 35,5 zu setzen (vergl. §. 70).

62. Aus den Verbindungen des Silbers und des Chlors kann man jetzt ebenfalls die Verbindungsgewichte anderer Elemente ableiten. Man findet, dass mit einem Verbindungsgewicht oder 108 Gewthln. Silber verbunden sind: im Bromsilber 80 Gewthle. Brom, im Jodsilber 127 Gewthle. Jod, und diese Zahlen gelten darum als Verbindungsgewichte des Broms und des Jods. In dem Schwefelsilber kommen auf die gleiche Menge Silber 16 Gewthle. Schwefel und man setzt daher das Verbindungsgewicht des Schwefels gleich zweimal 16 oder 32.

Mit einem Verbindungsgewicht oder 35,5 Gewthln. Chlor sind verbunden im Chlorwismuth 70 Gewthle. Wismuth, oder im Chlorplatin 48,7 Gewthle. Platin. Die Verbindungsgewichte dieser Metalle müssen zu diesen Zahlen in einfachen Verhältnissen stehen. Man setzt das Verbindungsgewicht des Wismuths gleich dreimal 70 oder 210 und das Verbindungsgewicht des Platins gleich viermal 49,5 oder 195.

Das Silber und Chlor können ferner noch in mehr indirecter Weise zur Bestimmung von Verbindungsgewichten dienen. Löst man 100 Gewthle. Chlorkalium in Wasser auf und fällt alles Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber, so erhält man 205,8 Gewthle. des letzteren, woraus sich nach der bekannten Zusammensetzung des Chlorsilbers berechnen lässt, dass in 100 Gewthln. Chlorkalium 47,6 Gewthle. Chlor enthalten sind. 35,5 Gewthle. oder ein Verbindungsgewicht Chlor ist daher in 74,6 Gewthln. Chlorkalium mit 39,1 Gewthln. Kalium verbunden und 39,1 ist das Verbindungsgewicht des Kaliums. In gleicher Weise kann man durch Fällen des Chlors als Chlorsilber die Verbindungsgewichte z. B. des Lithiums oder des Baryums etc. aus ihren Chloriden ableiten.

Man hat auch auf demselben Wege ermittelt, wie viel Chlor in einer gegebenen Menge Salmiak enthalten ist, und hat daraus das Verbindungsgewicht des Stickstoffs bestimmt. Man findet ein Verbindungsgewicht oder 35,5 Gewthle. Chlor in 53,5 Gewthln. Salmiak; aus anderen Versuchen kann man aber schliessen, dass mit einem Verbindungsgewicht Chlor neben Stickstoff noch 4 Verbindungsgewichte oder 4 Gewthle. Wasser-

stoff in dem Salmiak enthalten sind. Die Menge des Stickstoffs, die in 53,5 Gewthln. Salmiak auf ein Verbindungsgewicht Chlor kommt, beträgt daher 53,5 — 35,5 — 4 = 14 Gewthle. und diese Zahl wird als Verbindungsgewicht des Stickstoffs angenommen.

Das Verbindungsgewicht des Stickstoffs kann noch auf anderem Wege mit dem Verbindungsgewicht des Silbers in Beziehung gesetzt werden, durch Ermittelung der Zusammensetzung des Silbernitrats. Man findet, dass durch Auflösen von 108 Gewthln. Silber in Salpetersäure 170 Gewthle. Silbernitrat entstehen. Es lässt sich aber leicht durch angenäherte Versuche schon entscheiden, dass neben Stickstoff drei Verbindungsgewichte oder 48 Gewthle. Sauerstoff in der Verbindung enthalten sind, da man den genauen Werth der Verbindungsgewichte für Sauerstoff schon kennt und da eine ganze Anzahl derselben vorhanden sein muss. Für Stickstoff bleiben daher 170 — 108 — 48 = 14 Gewthle. übrig, dieselbe Zahl, die sich auch aus der Zusammensetzung des Salmiaks als Verbindungsgewicht des Stickstoffs ergiebt.

Es ist nach diesen Beispielen ohne Weiteres verständlich, wie man in gleicher Weise fortschliessend für alle genügend bekannten Elemente Verbindungsgewichte hat ermitteln können. Die wahrscheinlichsten Werthe, welche heute benutzt werden, sind in §. 69 in einer Tabelle vereinigt.

63. Bei den vorstehenden Erläuterungen über die Ermittelung von Verbindungsgewichten wurde vorläufig stillschweigend vorausgesetzt, dass das Gesetz der constanten Proportionen allgemein gültig sei. Es wird jetzt noch zu beweisen sein, dass dieses Gesetz besteht, dass die ermittelten Verbindungsgewichte demselben genügen und dass diese Verbindungsgewichte wirklich Constanten sind, die nur von der Natur der betreffenden Elemente abhängen.

Das Gesetz der constanten Proportionen behauptet, dass jede eigentliche chemische Verbindung ihre elementaren Bestandtheile entweder geradezu im Verhältniss der Verbindungsgewichte enthalte, oder im Verhältniss einfacher rationaler Vielfacher derselben. Um die Richtigkeit dieser Behauptung im einzelnen Falle erkennen zu können, muss man die Zusammensetzung einer Verbindung, die in irgend einer Form, z. B. wie üblich in Procenten, bekannt ist, durch die Verbindungsgewichte ausdrücken. Dies wird erreicht, indem man mit dem Verbindungsgewicht eines jeden Elementes in die relative Menge desselben dividirt. Die Quotienten unter einander stellen dann das Verhältniss der Verbindungsgewichte in der Verbindung dar, welches Verhältniss nach dem Gesetz der constanten Proportionen einfach und rational sein soll.

In dem Schwefeldioxyd (der sogenannten schwefligen Säure) wurde z. B. gefunden 49,97 Proc. Schwefel und 50,03 Proc. Sauerstoff. Durch Division mit dem Verbindungsgewicht des Schwefels 32 in 49,97, und mit dem Verbindungsgewicht des Sauerstoffs 16 in 50,03 findet man die Quotienten 1,561 und 3,127. Das Schwefeldioxyd enthält demnach 1,561 Verbindungsgewichte Schwefel auf 3,127 Verbindungsgewichte Sauerstoff, oder, so genau als man erwarten kann (vergl. §. 64), 1 Verbindungsgewicht Schwefel auf 2 Verbindungsgewichte Sauerstoff. Die Zusammensetzung des Schwefeldioxyds lässt sich also in der That sehr einfach durch ganzzahlige Vielfache der Verbindungsgewichte seiner Bestandtheile, die

aus ganz anderen Verbindungen abgeleitet sind, darstellen. Dieselbe Rechnung nach einer Analyse für die Zusammensetzung des Bleicarbonates ist folgende:

	Procent-Zusammensetzung	Verbindungsgew.	Quotienten
Blei	77,63	207	0,375
Kohlenstoff	4,46	12	0,372
Sauerstoff	17,91	16	1,119

Die Quotienten verhalten sich sehr genau wie 1:1:3. Das Bleicarbonat ist daher zusammengesetzt im Verhältniss von einem Verbindungsgewicht Blei auf ein Verbindungsgewicht Kohlenstoff und auf drei Verbindungsgewichte Sauerstoff. Seine Zusammensetzung lässt sich gleichfalls durch rationale Vielfache der Verbindungsgewichte der Bestandtheile einfach ausdrücken.

In dem Eisenoxyd sind 69,22 Proc. Eisen auf 30,78 Proc. Sauerstoff gefunden worden. Das Verbindungsgewicht des Eisens wird gleich 56 angenommen. Die Quotienten werden daher für Eisen 1,236 und für Sauerstoff 1,924. Dieselben verhalten sich wie 1 : 1,5 oder in ganzen Zahlen wie 2 : 3. Die Zusammensetzung des Eisenoxydes lässt sich daher ausdrücken durch das Verhältniss von zwei Verbindungsgewichten Eisen zu drei Verbindungsgewichten Sauerstoff.

64. Mehr Beispiele brauchen wohl zur Verdeutlichung der Rechnungsweise nicht angeführt zu werden, und zum Beweise des Gesetzes der constanten Proportionen muss es genügen darauf hinzudeuten, dass bisher die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen, soweit sie überhaupt mit hinreichender Sicherheit ermittelt wurden, durch einfache ganzzahlige Multipla der Verbindungsgewichte ihrer Bestandtheile stets sich darstellen liess, nachdem einmal diese Verbindungsgewichte aus irgend einer Verbindung des betreffenden Elementes richtig abgeleitet worden waren. Man zweifelt heute so wenig an der Gültigkeit jenes Gesetzes, dass die Uebereinstimmung mit demselben als die sicherste Controle für die Richtigkeit der durch Beobachtung ermittelten Zusammensetzung einer Verbindung angesehen wird.

Hierbei gilt jedoch dasselbe, was früher in Bezug auf den experimentellen Beweis des Princips der Unzerstörbarkeit der Materie gesagt wurde (§. 16). In Folge der Unvollkommenheit aller unserer Beobachtungen kann die beobachtete Zusammensetzung einer Verbindung durch das Verhältniss der Verbindungsgewichte, die selbst wieder aus unvollkommenen Beobachtungen hergeleitet sind, niemals mit absoluter Genauigkeit ausgedrückt werden. Aber je grösser die Genauigkeit unserer Beobachtungen wird, desto besser wird die Uebereinstimmung mit dem Gesetze der constanten Proportionen. Es wurde schon oben erwähnt, dass man für einige Elemente die Verbindungsgewichte nach verschiedenen Methoden mit besonderer Schärfe festzustellen versucht hat und für den Stickstoff wurden

zwei Wege schon genannt, die zu demselben Resultate geführt haben. Das Verbindungsgewicht des Stickstoffs ergab sich genauer aus der Zusammensetzung des Salmiaks = 14,041 und aus der Zusammensetzung des Silbernitrats = 14,042 bezogen auf Sauerstoff gleich 16. Diese vollkommene Uebereinstimmung beweist, dass die relative Menge des Stickstoffs in jenen beiden ganz verschiedenartigen Verbindungen bis auf 10000stel genau durch dieselbe Zahl dargestellt wird.

Für das Silber wurde oben gezeigt, wie sich dessen Verbindungsgewicht aus der Zusammensetzung des Silberchlorats und des Chlorsilbers ableiten lässt. Dieselbe Methode wurde auch auf Silberbromat und Bromsilber, auf Silberjodat und Jodsilber und endlich auf Silbersulfat und Schwefelsilber angewendet und es fand sich das Verbindungsgewicht des Silbers aus den

Chlorverbindungen	=	107,937
Bromverbindungen	=	107,921
Jodverbindungen	=	107,928
Schwefelverbindungen	=	107,920.

Die Unterschiede, welche diese Zahlen noch zeigen, rühren ohne Zweifel nur von Beobachtungsfehlern her. Das Gewichtsverhältniss des Silbers zum Sauerstoff ergiebt sich daher aus allen jenen Verbindungen gleich gross, soweit die Genauigkeit der Beobachtungen reicht, bis auf weniger als $^1/_{10000}$ seines Werthes. Daraus schliessen wir, dass es in Wahrheit constant ist.

Die in Rede stehende Methode setzt bei der Bestimmung des Verbindungsgewichtes schon voraus, was auch das Gesetz der constanten Proportionen verlangt, dass das Verhältniss des Silbers zu Chlor, Brom, Jod oder Schwefel in den jeweils verglichenen Verbindungen genau dasselbe sei, ob Sauerstoff hinzukommt oder nicht. Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen konnte aber diese Voraussetzung direct geprüft und bestätigt werden. Es zeigte sich, dass bei der Reduction des Chlorats, Bromats oder Jodats zu Chlorsilber, Bromsilber oder Jodsilber keine durch die schärfsten Mittel nachweissbare Spur Chlor, Brom, Jod oder Silber frei wurde. Die Zusammensetzung der entsprechenden Verbindungen wird also in der That genau durch dieselben Verbindungsgewichte dargestellt, soweit uns dies zu verfolgen möglich ist.

Aus allen Erfahrungen, auf welche in diesem und dem vorhergehenden Paragraphen Bezug genommen ist, geht zweifellos hervor, dass das Gesetz der constanten Proportionen in aller Strenge gültig ist und dass die Verbindungsgewichte wirkliche Constanten sind, die nur von der Natur der betreffenden Elemente abhängen.

65. Eine Folgerung aus dem Gesetze der constanten Proportionen ist noch zu erwähnen, an welcher dessen Gültigkeit in besonders augenfälliger Weise sich darlegen lässt. Es wurde oben (§. 25) bereits erwähnt, dass manche Elemente mehrere verschiedene Verbindungen nach festen Verhältnissen unter einander eingehen können. Die Zusammensetzung einer jeden solchen Verbindung muss sich durch dieselben Verbindungsgewichte darstellen lassen, nur mit anderen Coefficienten. Solche verschiedene Verbindungen derselben beiden Elemente müssen daher stets

auf eine bestimmte Gewichtsmenge des **einen** Elementes von dem anderen Elemente Gewichtsmengen enthalten, welche unter sich in einfachem rationalem Verhältnisse stehen.

Das Quecksilberoxydul enthält 96,2 Proc. Quecksilber und 3,8 Proc. Sauerstoff oder auf 16 Gewthle. Sauerstoff 400 Gewthle. Quecksilber, d. i. zwei Verbindungsgewichte. Das Quecksilberoxyd enthält 92,6 Proc. Quecksilber und 7,4 Proc. Sauerstoff, oder auf 16 Gewthle. Sauerstoff 200 Gewthle. Quecksilber, d. i. ein Verbindungsgewicht. Die mit der gleichen Menge Sauerstoff verbundenen Quecksilbermengen verhalten sich zu einander wie 2 : 1.

Das Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanydrid) enthält nach der Analyse 40,1 Proc. Schwefel und 59,9 Proc. Sauerstoff, woraus sich berechnen lässt, dass darin auf ein Verbindungsgewicht Schwefel 3 Verbindungsgewichte Sauerstoff kommen. Die Vergleichung mit der Zusammensetzung der schwefligen Säure (§. 63) zeigt, dass sich in den beiden Verbindungen die Sauerstoffmengen, die mit der gleichen Menge Schwefel verbunden sind, wie 2 : 3 verhalten.

Ein ausgezeichnetes Beispiel dieser Art bieten die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Man kennt deren fünf, nämlich: 1. Stickstoffoxydul, 2. Stickstoffoxyd, 3. Salpetrigsäureanhydrid, 4. Untersalpetersäureanhydrid, 5. Salpetersäureanhydrid. Dieselben enthalten:

1.	63,6	Proc. Stickstoff	und	36,4	Proc.	Sauerstoff
2.	46,7	„ „	„	53,3	„	„
3.	36,8	„ „	„	63,2	„	„
4.	30,4	„ „	„	69,6	„	„
5.	25,9	„ „	„	74,1	„	„

In diesen Zahlen lässt sich keinerlei Regelmässigkeit erkennen. Diese Regelmässigkeit tritt jedoch sogleich hervor, wenn man berechnet, wie viel Sauerstoff mit einer bestimmten Menge Stickstoff verbunden ist. Man findet in jenen Verbindungen der Reihe nach auf ein Verbindungsgewicht oder 14 Gewthle. Stickstoff:

1.	2.	3.	4.	5.	
8	16	24	32	40	Gewthle. oder
$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	Verb.-Gew. Sauerstoff

Die Sauerstoffmengen stehen also unter einander in dem einfachen Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Die in Rede stehende aus dem Gesetze der constanten Proportionen abgeleitete Beziehung bestätigt sich demnach in diesen wie in vielen anderen Beispielen vollkommen. Man bezeichnet diese Beziehung gewöhnlich als das **Gesetz der multiplen Proportionen**. Dieselbe wurde von **Dalton** aufgefunden, ehe man noch mit dem allgemeineren Gesetze der constanten Proportionen bekannt war. Die Entdeckung **Dalton's** führte erst zur klaren Erkenntniss der anderen stöchiometrischen Gesetze und zu der theoretischen Deutung derselben, von welcher später die Rede sein wird.

66. Das Gesetz der multiplen Proportionen beleuchtet auch deutlich den schon erwähnten Umstand (§. 56), dass **mehrere** Verbindungs-

gewichte eines Elementes dem Gesetze der constanten Proportionen genügen können. Aus den beiden erwähnten Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers z. B. könnte man gleich gut das Verbindungsgewicht dieses Elementes herleiten, und für jede derselben könnte man beliebig annehmen, wie viel Verbindungsgewichte Quecksilber und Sauerstoff darin enthalten sein sollen, wenn allein auf das Gesetz der constanten Proportionen Rücksicht zu nehmen wäre. Setzt man das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 16 und dasjenige des Quecksilbers gleich 200, so enthält das Oxydul ein Verbindungsgewicht Sauerstoff auf zwei Verbindungsgewichte Quecksilber, das Oxyd ein Verbindungsgewicht Sauerstoff auf ein Verbindungsgewicht Quecksilber. Nimmt man aber an, dass im Quecksilberoxydul je ein Verbindungsgewicht der beiden Bestandtheile enthalten sei, so wird das Verbindungsgewicht des Quecksilbers = 400 und das Oxyd ist zusammengesetzt im Verhältniss von einem Verbindungsgewichte des Metalls auf zwei Verbindungsgewichte Sauerstoff. Aehnlich kommt man in jedem Falle, wo zwei Elemente mehrere Verbindungen nach festen Verhältnissen mit einander bilden, zu verschiedenen Werthen des Verbindungsgewichtes, je nachdem man in der einen oder anderen jener Verbindungen nur ein Verbindungsgewicht der beiden Bestandtheile annimmt. Diese verschiedenen Verbindungsgewichte stehen aber unter einander in einfachen rationalen Verhältnissen, wie das Gesetz der multiplen Proportionen lehrt.

Bei den Erörterungen über die Bestimmung von Verbindungsgewichten in den vorhergehenden Paragraphen wurden mehrfach Annahmen über die durch Verbindungsgewichte ausgedrückte Zusammensetzung von Verbindungen gemacht, welche völlig willkürlich erscheinen, so lange man auf das Gesetz der constanten Proportionen allein Rücksicht nimmt. In dem Wasser wurden zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff auf ein Verbindungsgewicht Sauerstoff angenommen und danach das letztere gleich 16 bestimmt. Ebenso gut könnte man darin von jedem Bestandtheil ein Verbindungsgewicht annehmen und man hat dies in der That lange Zeit gethan. Das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs würde dadurch gleich 8 und gleichzeitig müssten die Verbindungsgewichte anderer Elemente, die auf Sauerstoff bezogen sind, halb so gross genommen werden, wenn man nicht auch für die Zusammensetzung der betreffenden Sauerstoffverbindungen andere Annahmen machen wollte. In dem Kohlendioxyd z. B. wurden zwei Verbindungsgewichte Sauerstoff auf ein Verbindungsgewicht Kohlenstoff angenommen und daraus das letztere gleich 12, bezogen auf Sauerstoff = 16 gefunden. Nimmt man das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 8, so wird bei der gleichen Annahme über die Zusammensetzung des Kohlendioxyds das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs gleich 6, wie es früher lange Zeit in Gebrauch war. Wollte man aber voraussetzen, dass das Kohlendioxyd je ein Verbindungsgewicht seiner Bestandtheile enthielte, so fände sich das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs gleich 3 und in allen anderen Verbindungen des Kohlenstoffs müssten auf die gleiche Menge anderer Bestandtheile viermal so viel Verbindungsgewichte Kohlenstoff angenommen werden als vorher.

Die vorstehenden Beispiele erläutern näher, was in §. 56 allgemein ausgesprochen wurde. Jedem Elemente können mehrere Verbindungsgewichte zugetheilt werden, die aber unter sich in rationalem

Verhältniss stehen. Je nachdem man das eine oder das andere dieser Verbindungsgewichte anwendet, erscheint in der Zusammensetzung der Verbindungen des betreffenden Elementes eine entsprechend grössere oder geringere, aber immer noch ganze Anzahl von Verbindungsgewichten; dem Gesetze der constanten Proportionen genügen alle gleich gut. Um ein bestimmtes Verbindungsgewicht unter den verschiedenen möglichen Werthen desselben auszuwählen, hat man zu verschiedenen Zeiten sehr verschiedene Grundsätze aufgestellt, die in den folgenden Capiteln ausführlich zu erörtern sein werden. In der Tabelle des folgenden Paragraphen sind diejenigen Verbindungsgewichte zusammengestellt, welche heute von den meisten Chemikern unter dem Namen der Atomgewichte benutzt zu werden pflegen, und daneben die älteren sogenannten Aequivalentgewichte, welche bis vor etwa 20 Jahren in allgemeinem Gebrauch waren.

67. Nach §. 62 sind die Verbindungsgewichte der meisten Elemente nur indirect auf das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs bezogen, durch Vermittelung des Sauerstoffs. Dabei ist gewöhnlich das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 16 gesetzt worden und manche Chemiker halten daran fest, die Einheit der Verbindungsgewichte so zu bestimmen, dass das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs genau gleich 16 wird. Man entfernt sich dadurch nur sehr wenig von der ursprünglichen theoretischen Einheit, die ja doch willkürlich gewählt ist, man vermeidet aber die Unsicherheit, welche sonst bei der Reduction durch das Verhältniss der Verbindungsgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff in alle übrigen Werthe hineingetragen werden könnte. In nachstehender Tabelle sind darum auch in erster Linie die heute gebräuchlichen Verbindungsgewichte auf Sauerstoff = 16 bezogen angegeben. Das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs wird hierbei = 1,0025; wenn dasselbe gleich eins gesetzt werden soll, müssen alle übrigen Werthe durch 1,0025 dividirt werden. Diese auf die theoretische Einheit reducirten Verbindungsgewichte sind unter der Ueberschrift: Wasserstoff = 1 angegeben. Ferner enthält die Tabelle in den beiden letzten Spalten die heute benutzten und die älteren Verbindungsgewichte in abgerundeten (§. 70) Zahlen; die letzteren sind meistens um die Hälfte oder ein Drittel kleiner als die anderen (vergl. §. 194). Von der Bedeutung der Symbole, welche für jedes Element beigefügt sind, wird in §. 71 die Rede sein.

Verbindungsgewichte der Elemente.

Name	Symbol	Neuere sogen. Atomgewichte			Aeltere sogen. Aequivalentgewichte
		Sauerstoff = 16	Wasserstoff = 1	rund	
Aluminium	Al	27,1	27,0	27	13,5
Antimon (Stibium)	Sb	120	120	120	120
Arsen	As	75,1	74,9	75	75
Baryum	Ba	137,1	136,8	137	68,5
Beryllium	Be	9,1	9,1	9,1	4,6
Blei (Plumbum)	Pb	206,89	206,39	207	103
Bor	Bo	10,98	10,94	11	11
Brom	Br	79,956	79,765	80	80
Cadmium	Cd	112,1	111,8	112	56
Cäsium	Cs	132,9	132,6	133	133
Calcium	Ca	40,04	39,95	40	20
Cerium	Ce	141	141	141	47
Chlor	Cl	35,455	35,370	35,5	35,5
Chrom	Cr	52,3	52,2	52	26
Didymium	Di	145	145	145	48
Eisen (Ferrum)	Fe	56,03	55,90	56	28
Erbium	Er	166	166	166	—
Fluor	Fl	19,06	19,02	19	19
Gallium	Ga	70,1	69,9	70	—
Gold (Aurum)	Au	196,7	196,2	197	197
Indium	In	113,7	113,4	113,5	76
Iridium	Ir	193,1	192,6	193	96,5
Jod	J	126,854	126,550	127	127
Kalium	K	39,118	39,025	39	39
Kobalt (Cobaltum)	Co	58,8	58,7	59	29,5
Kohlenstoff (Carboneum)	C	12,003	11,974	12	6
Kupfer (Cuprum)	Cu	63,33	63,18	63	31,5
Lanthan	La	139	139	139	45
Lithium	Li	7,03	7,01	7	7
Magnesium	Mg	24,0	23,9	24	12
Mangan	Mn	55,0	54,9	55	27,5
Molybdän	Mo	95,9	95,7	96	48
Natrium	Na	23,050	22,995	23	23
Nickel	Ni	58,8	58,7	59	29,5

Verbindungsgewichte der Elemente.

Name	Symbol	Neuere sogen. Atomgewichte			Aeltere sogen. Aequivalentgewichte
		Sauerstoff = 16	Wasserstoff = 1	rund	
Niob	Nb	94	94	94	47
Osmium	Os	195	195	195	98
Palladium	Pd	106,2	106,0	106	53
Phosphor	P	31,03	30,96	31	31
Platin	Pt	194,82	194,35	195	97,5
Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200,3	199,8	200	100
Rhodium	Rh	104,3	104,1	104	52
Rubidium	Rb	85,45	85,25	85	85
Ruthenium	Rt	104,0	103,8	104	52
Sauerstoff (Oxygenium)	O	16,000	15,960	16	8
Scandium	Sc	44,1	44,0	44	—
Schwefel (Sulfur)	S	32,064	31,984	32	16
Selen	Se	79,0	78,8	79	39,5
Silber (Argentum)	Ag	107,939	107,670	108	108
Silicium	Si	28,2	28,1	28	14 oder 21
Stickstoff (Nitrogenium)	N	14,050	14,015	14	14
Strontium	Sr	87,5	87,3	87,5	43,8
Tantal	Ta	182	182	182	73
Tellur	Te	128 [1]	128 [1]	128	64
Thallium	Tl	204	204	204	204
Thorium	Th	232	232	232	59
Titan	Ti	50	50	50	25
Uran	Ur	240	240	240	60
Vanadium	Vd	51,30	51,18	51	51
Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1,0025	1,000	1	1
Wismuth (Bismuthum)	Bi	208	208	208	208
Wolfram	Wo	184,0	183,6	184	92
Ytterbium	Yb	173	173	173	—
Yttrium	Yt	90	90	90	—
Zink	Zn	65,1	64,9	65	32,5
Zinn (Stannum)	Sn	118	118	118	59
Zirconium	Zr	90	90	90	—

[1]) Das Verbindungsgewicht des Tellurs ist wahrscheinlich bisher zu gross angenommen worden. Nach neuerlichen Untersuchungen ist Te = 125 (vergl. §. 219).

68. Die vorstehende Tabelle enthält die wahrscheinlichsten Mittelwerthe der Verbindungsgewichte, die sich aus den zuverlässigsten Beobachtungen ableiten liessen. Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der bis heute vorliegenden Beobachtungen ist aber für die einzelnen Elemente sehr verschieden. Nur bei einem kleinen Theil der bekannten Elemente ist durch grossen Aufwand von Scharfsinn, Geduld und materiellen Mitteln der höchst mögliche Grad der Genauigkeit erreicht worden, namentlich bei dem Silber, dem Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Kalium, Natrium, Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff. Die Verbindungsgewichte dieser Elemente sind in der Tabelle mit drei Decimalen aufgeführt. Dieselben sind alle nach mehreren von einander unabhängigen Methoden (§. 61, 65) bestimmt worden, mit solcher Schärfe, dass die Resultate bis in die zweite Decimale übereinstimmten. Man darf daher annehmen, dass darin keine Beobachtungsfehler mehr enthalten sind, grösser als etwa 0,05. Etwas weniger genau sind die Verbindungsgewichte bekannt, die in der Tabelle bis zu zwei Decimalen angegeben wurden, z. B. bei Bor, Calcium, Eisen, Fluor, Kupfer, Platin, Vanadium; doch können dieselben schwerlich mehr als 0,1 von den richtigen Werthen abweichen. Alsdann folgen eine grosse Zahl von Elementen, deren Verbindungsgewichte nur bis zu einer Decimale mitgetheilt sind, weil diese erste Decimale schon durch die möglichen Fehler unsicher gemacht wird. Endlich bleibt noch eine Anzahl von Elementen, bei welchen die Unsicherheit eine oder mehrere Einheiten betragen kann; die Verbindungsgewichte derselben sind als ganze Zahlen aufgeführt, ohne Decimalziffern, die keine Bedeutung hätten.

Man erkennt bei Durchsicht der Tabelle an den mangelnden Decimalstellen, dass den Verbindungsgewichten die wünschenswerthe gleichförmige Genauigkeit noch bei sehr vielen Elementen fehlt. Es nützt daher häufig nichts, die genauer bekannten Verbindungsgewichte mit allen Decimalen in die stöchiometrischen Rechnungen einzuführen, da das Resultat derselben doch durch andere minder genaue Werthe unsicher gemacht wird. Ueberdies erreichen die Beobachtungen, auf welche sich solche Rechnungen beziehen, selten jene classische Genauigkeit, mit welcher einzelne Verbindungsgewichte bestimmt sind. Man pflegt daher häufig, wo es auf grösste Genauigkeit nicht ankommt, auf ganze Zahlen abgerundete Werthe der Verbindungsgewichte zu benutzen, welche bequemer zu handhaben und leichter im Gedächtniss zu behalten sind. Die runden Zahlen, welche den wahrscheinlichen Mittelwerthen am nächsten kommen, sind in der obigen Tabelle angegeben. Die Unterschiede derselben gegen die genaueren Werthe betragen nur in wenigen Fällen erheblich mehr, als die möglichen Beobachtungsfehler, weil gerade die genauer bestimmten Verbindungsgewichte fast alle ganzen Zahlen sehr nahe kommen (vergl. §. 220).

69. Wenn einmal ein System von Verbindungsgewichten für alle Elemente festgestellt ist, so kann man die Zusammensetzung jeder chemischen Verbindung dadurch ausdrücken, dass man angiebt, welche Elemente sie enthält und wie viel Verbindungsgewichte von jedem derselben. Auf diesem Umstande ruht die ausserordentlich einfache und zweckmässige symbolische Bezeichnung der Zusammensetzung chemischer Verbin-

dungen, welche in der Chemie seit Berzelius üblich ist. Man bezeichnet jedes Element mit dem ersten Buchstaben (dem nöthigenfalls zur Unterscheidung noch ein zweiter beigefügt wird) seines lateinischen Namens[1]) und lässt jedes solche Zeichen zugleich ein Verbindungsgewicht des betreffenden Elementes bedeuten. Die Tabelle in §. 67 enthält auch die gewählten Zeichen der Elemente. Das Zeichen H bedeutet demnach das Verbindungsgewicht oder 1 Gewthl. Wasserstoff, das Zeichen O ein Verbindungsgewicht oder 16 Gewthle. Sauerstoff und ebenso S 32 Gewthle. Schwefel, K 39 Gewthle. Kalium, Mg 24 Gewthle. Magnesium, Ca 40 Gewthle. Calcium, etc.[2]).

Um eine Verbindung symbolisch zu bezeichnen, setzt man die Zeichen derjenigen Elemente, die in der Verbindung enthalten sind, neben einander und deutet durch kleine Zahlen neben den Symbolen rechts, oben oder unten an, ob mehr als ein Verbindungsgewicht und wie viele von dem betreffenden Elemente in der Verbindung enthalten sind. So bedeutet z. B. CaO, das Symbol des Kalks oder Calciumoxyds, dass darin auf ein Verbindungsgewicht oder 40 Gewthle. Calcium ein Verbindungsgewicht oder 16 Gewthle. Sauerstoff enthalten sind; das Zeichen H^2O oder gebräuchlicher H_2O bedeutet Wasser und giebt zu erkennen, dass darin mit je einem Verbindungsgewicht Sauerstoff zwei Verbindungsgewichte oder 2 Gewthle. Wasserstoff verbunden sind; SO^3 oder SO_3 stellt die Zusammensetzung des Schwefelsäureanhydrids aus einem Verbindungsgewichte Schwefel und drei Verbindungsgewichten Sauerstoff, Al_2O_3 die Zusammensetzung des Aluminiumoxyds aus zwei Verbindungsgewichten Aluminium mit drei Verbindungsgewichten Sauerstoff, $CaSO_4$ die Zusammensetzung des Calciumsulfats aus einem Verbindungsgewichte Calcium, einem Verbindungsgewichte Schwefel und vier Verbindungsgewichten Sauerstoff dar, etc.

Ein solches zusammengesetztes Symbol nennt man die chemische Formel der Verbindung. Die Formel stellt, wie das Symbol eines Elementes, nicht nur die Verbindung ihrer Qualität nach dar, sondern eine bestimmte Quantität derselben, die Summe nämlich der Gewichtsmengen, welche durch die in der Formel enthaltenen Elementarsymbole repräsentirt werden. Man nennt diese Gewichtsmenge, so lange keine weitere theoretische Bedeutung daran geknüpft werden soll, das Formelgewicht der Verbindung. Das Formelgewicht des Calciumoxyds ist demnach ($Ca = 40$ plus $O = 16$) $= 56$ Gewthle., das Formelgewicht des Wassers ($H_2 = 2$ plus $O = 16$) $= 18$ Gewthle., des Schwefelsäureanhydrids $SO_3 = 80$ Gewthle., des Calciumsulfats $CaSO_4 = 136$ Gewthle etc. etc.

---

[1]) Durch den Gebrauch der lateinischen Namen, die in der Tabelle erklärend beigefügt sind, zur Herstellung der Symbole wird die chemische Zeichensprache international. In der That werden die meisten Elemente von den verschiedenen Nationen gleich benannt und symbolisch bezeichnet. Eine störende Ausnahme findet sich nur bei dem Stickstoff, der im Französischen durch Az, von „Azote" abgeleitet, bezeichnet wird, statt durch N von Nitrogenium, wie sonst üblich.

[2]) Manchmal gebraucht man diese Zeichen, wie auch die daraus zusammengesetzten Formeln allein in qualitativer Bedeutung. Es ist dies indessen, wenn auch bequem und abkürzend, doch eigentlich ein Missbrauch, welcher zu Missverständnissen Anlass geben kann.

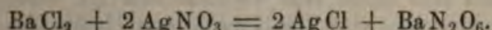
70. Es ist selbstverständlich, dass die Zahlencoefficienten der Formeln abhängen von der Wahl der einzelnen Verbindungsgewichte. Die Formel des Wassers z. B. war früher, als man O = 8 setzte, HO statt H_2O. Die Formel des Sumpfgases, welches auf drei Gewichtstheile Kohlenstoff einen Gewichtstheil Wasserstoff enthält, wird CH, CH_2 oder CH_4, je nachdem das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs, welches das Zeichen C darstellt, gleich 3, gleich 6 oder gleich 12 angenommen wird. Die Frage, wie die Formel einer Verbindung zu schreiben sei, war häufig nur ein anderer Ausdruck für die Frage, welches Verbindungsgewicht einem ihrer Bestandtheile zukomme. Lange Zeit wurde z. B. gestritten, ob die Formel des Kieselsäureanhydrids SiO, SiO_2 oder SiO_3 sei. Dabei wurde stets O = 8 gesetzt und da die Kieselsäure auf 8 Gewthle. Sauerstoff 7 Gewthle. Silicium enthält, so drehte sich der Streit eigentlich darum, ob das Verbindungsgewicht der ersten Formel gemäss Si = 7, oder nach der zweiten Formel Si = 14, oder nach der dritten Si = 21 sei. Heute schreibt man die Formel der Kieselsäure SiO_2, worin O = 16 und Si = 28 bedeutet. Es braucht wohl kaum noch einmal bemerkt zu werden, dass jede dieser Formeln das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile richtig ausdrückt.

Von der Einheit des ganzen Systems der Verbindungsgewichte sind die Formeln unabhängig. Sie blieben alle unverändert, wenn man z. B. wieder mit Berzelius das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 100 setzen, und alle anderen Verbindungsgewichte in dem entsprechenden Verhältniss vergrössern wollte.

71. Der Gebrauch der chemischen Formeln erleichtert ungemein die Darstellung und Verdeutlichung aller quantitativen Beziehungen, welche die Chemie zu betrachten hat. Die Formel einer chemischen Verbindung lehrt uns durch den blossen Anblick nicht nur das Verhältniss der Gewichte der Bestandtheile unter einander und zu dem Gewichte der Verbindung kennen, sondern sie gestattet auch die Gewichtsmenge jeder anderen Verbindung zu berechnen, welche aus der ersteren durch chemische Processe entstehen kann, sobald nur auch von letzterer die chemische Formel bekannt ist. Die Formel des Silbernitrats ist $AgNO_3$; sie lehrt ohne Weiteres, sobald man sich nur einmal die Bedeutung der Zeichen eingeprägt hat, dass diese Verbindung zusammengesetzt ist aus 108 Gewthln. Silber, 14 Gewthln. Stickstoff und 48 Gewthln. Sauerstoff, und dass diese Mengen der Bestandtheile in 170 Gewthln. (ein Formelgewicht) Silbernitrat enthalten sind. Daraus kann man aber leicht entweder die procentische Zusammensetzung des Silbernitrats ableiten, oder z. B. berechnen, wie viel Silber eine gewisse gegebene Menge Silbernitrat enthält, oder wie viel Silbernitrat aus einer gegebenen Menge metallischen Silbers dargestellt werden kann. — Aus Silbernitrat kann durch Einwirkung verschiedener Chlorverbindungen Chlorsilber entstehen; die Formel des Chlorsilbers ist aber AgCl. Es enthält demnach in einem Formelgewicht oder in 143,5 Gewthln. 108 Gewthle. Silber und 35,5 Gewthle. Chlor. Da in einem Formelgewicht Silbernitrat gleichfalls 108 Gewthle. Silber enthalten sind, so erkennt man sofort, dass aus einem Formelgewicht oder 170 Gewthln. Silbernitrat gerade ein Formelgewicht oder 143,5 Gewthle. Chlorsilber entstehen können. — Sei nun das Chlorsilber z. B. durch Einwirkung von Chlorbaryum auf Silbernitrat entstanden. Die Formel des

Chlorbaryums ist $BaCl_2$; sein Formelgewicht oder 139,5 Gewthle. enthalten neben 68,5 Gewthln. Baryum 2 . 35,5 oder 71 Gewthle. Chlor, welche Menge hinreicht, um zwei Formelgewichte Chlorsilber zu bilden. Es sind daher auch zur Zersetzung von einem Formelgewicht oder 139,5 Gewthln. Chlorbaryum zwei Formelgewichte Silbernitrat oder 340 Gewthle. erforderlich. — Wenn man mehrere Formelgewichte einer Verbindung bezeichnen will, so setzt man die betreffende Zahl vor die Formel der Verbindung. Die obige Gewichtsmenge Silbernitrat wird also z. B. durch $2 AgNO_3$ dargestellt. Bei der Einwirkung derselben auf $BaCl_2$ entsteht neben $2 AgCl$ Baryumnitrat, BaN_2O_6 oder $Ba(NO_3)_2$, wie man auch schreiben kann, um die Beziehung zu Chlorbaryum, $BaCl_2$, und zu dem Silbernitrat, $AgNO_3$, hervortreten zu lassen. Ein Formelgewicht Baryumnitrat enthält zweimal soviel Sauerstoff und Stickstoff als ein Formelgewicht Silbernitrat, wie auch ein Formelgewicht Chlorbaryum zweimal soviel Chlor enthält, als ein Formelgewicht Chlorsilber. Bei jener Umsetzung, bei welcher zwei Formelgewichte Silbernitrat betheiligt sind, bildet sich demnach nur ein Formelgewicht Baryumnitrat.

Man pflegt chemische Reactionen, wie die soeben nach ihren quantitativen Beziehungen besprochene, durch sogenannte Reactionsgleichungen darzustellen, indem man auf die linke Seite vom Gleichheitszeichen, durch Pluszeichen verbunden, die Formeln der Verbindungen schreibt, welche vor der Reaction vorhanden waren, und auf die rechte Seite die Formeln der Verbindungen, welche bei der Reaction entstehen, gleichfalls durch Pluszeichen verbunden. Die Pluszeichen und das Gleichheitszeichen beziehen sich dabei auf die Gewichtsmengen, welche durch die Formeln dargestellt sind, und die Gleichsetzung drückt daher nichts Anderes aus, als dass gemäss dem Principe der Unzerstörbarkeit der Materie (§. 17) durch die Reaction an der Summe der Gewichtsmengen der betheiligten Verbindungen nichts geändert wird. Die Gleichung für die oben betrachtete Reaction lautet z. B.:



$$BaCl_2 + 2 AgNO_3 = 2 AgCl + BaN_2O_6.$$

Die Einfachheit dieser Gleichung, die alles das zusammenfasst, was vorher mit Worten beschrieben wurde, spricht deutlich genug für den ungeheuren Nutzen der auf das Gesetz der constanten Proportionen gegründeten Zeichensprache.

Es mag hier noch erwähnt sein, dass man ein Pluszeichen, oder statt dessen ein Komma häufig noch zu anderem Zwecke in chemischen Formeln benutzt findet, nämlich um anzudeuten, dass und wie man eine complicirtere chemische Verbindung aus einfacheren, aber selbst noch zusammengesetzten Bestandtheilen gebildet ansehen kann. Die Formel des Kupfervitriols z. B. pflegt man zu schreiben: $CuSO_4 + 5 H_2O$ oder $CuSO_4, 5 H_2O$, weil darin mit einem Formelgewicht Kupfersulfat, $CuSO_4$, fünf Formelgewichte Wasser, H_2O, verbunden angenommen werden. Auf andere Zeichen, die man in chemischen Formeln noch gebraucht, und auf die eigenthümliche Anordnung der einzelnen Symbole in den sogenannten Constitutionsformeln kann erst später eingegangen werden (vergl. §. 248).

Die Grundsätze, welche zur Auswahl eines Systems von Verbindungsgewichten gedient haben.

---

72. Im vorhergehenden Capitel wurde das Gesetz der constanten Proportionen erläutert und gezeigt, wie dasselbe ohne jede andere Voraussetzung gestattet, die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen durch Verbindungsgewichte auszudrücken und durch Symbole und Formeln in einfacher und zweckmässiger Weise darzustellen. Zu diesem Zwecke muss aber für jedes Element ein bestimmtes Verbindungsgewicht ausgewählt werden, unter den verschieden möglichen Werthen, die alle dem Gesetze der constanten Proportionen gleich gut genügen (§. 66). Diese Auswahl muss, wenn die Vortheile, welche die chemischen Formeln bieten können, nicht zum grösseren Theile verloren gehen sollen, so getroffen sein, dass sie Verwirrung und Missverständniss ausschliesst. Sie kann daher nimmer dem subjectiven Ermessen Einzelner oder dem freiwilligen Uebereinkommen anheimgestellt bleiben. Es müssen vielmehr leitende Grundsätze aufgesucht werden, welche objectiv zu entscheiden gestatten, welche Werthe der Verbindungsgewichte vor den übrigen den Vorzug verdienen. Im Laufe der Zeiten haben sich dabei sehr verschiedenartige Gesichtspunkte geltend gemacht, auf welche man theils durch empirisch aufgefundene Regelmässigkeiten, theils durch Speculation über die theoretische Bedeutung der stöchiometrischen Gesetze hingeführt worden ist, und ebenso verschiedenartig waren die Resultate, zu denen man danach gelangt ist. Diese Gesichtspunkte werden zunächst einzeln zu erläutern sein, um später zu zeigen, wie sich dieselben heute zur Feststellung eines consequenten allgemein anerkannten Systems von Verbindungsgewichten vereinigen lassen.

73. Ein erster Beweggrund, der stets neben allen anderen Erwägungen bei der Auswahl der Verbindungsgewichte beachtet wurde, ist die Einfachheit der Formeln. Man suchte die Verbindungsgewichte so festzustellen, dass die Formeln aller Verbindungen eines jeden Elementes möglichst kleine Zahlencoefficienten enthalten (vergl. §. 113). Wo nur eine Verbindung zweier Elemente bekannt war, nahm man darin je ein Verbindungsgewicht an, so lange hiergegen keine anderen Gründe sprachen, und wo mehrere Verbindungen existirten, suchte man für jede den möglichst einfachen Ausdruck in den Formeln zu gewinnen. Nach diesem Grundsatz der Einfachheit schrieb man lange Zeit die Formel des Wassers HO und setzte dementsprechend das Verbindungs-

gewicht des Sauerstoffs = 8, während man heute aus anderen Gründen H_2O schreibt und O = 16 setzt. Nach demselben Grundsatze wurde fast immer für den Stickstoff das Verbindungsgewicht N = 14 beibehalten, wie auch bei anderen Elementen die Annahmen schwankten. Die Formel des Ammoniaks würde zwar einfacher werden, wenn man $N = \frac{1}{3} . 14 = 4\frac{2}{3}$ setzte, nämlich NH statt NH_3. Allein es würden dadurch gleichzeitig die Formeln aller Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs complicirter, z. B. N_3O statt NO, N_6O statt N_2O, N_6O_5 statt N_2O_5 etc. Die grössere Anzahl der Stickstoffverbindungen erhält einfachere Formeln, wenn N = 14 gesetzt wird, und darum ist diese Zahl der anderen als Verbindungsgewicht vorzuziehen. Es ist jedoch ohne Weiteres einleuchtend, dass dieser Grundsatz der Einfachheit der Formeln allein nicht ausreichen kann, um ein System von Verbindungsgewichten festzusetzen. Gleichzeitig damit wurde immer noch Anderes berücksichtigt.

74. Am längsten und häufigsten sind die Verbindungsgewichte als Aequivalentgewichte angesehen und bestimmt worden, d. h. als solche Gewichtsmengen, welche in irgend einer Beziehung die gleiche chemische Wirkung äussern können.

Der Begriff der chemischen Gleichwerthigkeit oder Aequivalenz stammt bereits aus dem vorigen Jahrhundert. Als z. B. Bergmann, Richter u. A. versuchten, die Gewichtsverhältnisse zu ermitteln, nach welchen verschiedene Säuren mit derselben Base neutrale Salze bilden, oder nach welchen die Metalle sich gegenseitig aus ihren Lösungen ausfällen, führten sie Aequivalentgewichtsbestimmungen aus. Der Name Aequivalentgewicht oder kürzer Aequivalent wurde jedoch erst 1814 von Wollaston zur Bezeichnung gewisser Werthe der Verbindungsgewichte vorgeschlagen und kam von da an allmälig sehr allgemein in Gebrauch.

Chemisch gleichwerthig können sowohl einfache wie zusammengesetzte Stoffe unter einander sein. Im Folgenden soll aber nur von der Anwendung des Aequivalenzbegriffes auf die Elemente, zur Auswahl von Verbindungsgewichten die Rede sein.

75. Die Aequivalentgewichte müssen alle Eigenschaften der Verbindungsgewichte haben, sie sind vor Allem auch nur Verhältnisszahlen auf eine willkürliche Einheit bezogen. Wählt man das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs H = 1 auch als Einheit der Aequivalentgewichte, so sind diejenigen Werthe der Verbindungsgewichte anderer Elemente als Aequivalente anzuerkennen, welche eine Gewichtsmenge darstellen, die mit einem Gewichtstheile Wasserstoff chemisch gleichwerthig ist.

Man kann nun aber streng genommen von Gleichwerthigkeit in chemischer Beziehung nur bei solchen Elementen sprechen, die wirklich fähig sind, in ihren Verbindungen eine ähnliche Function zu übernehmen, d. h. welche mit denselben dritten Elementen Verbindungen von ähnlichem Charakter bilden können, und nur diejenigen Gewichtsmengen solcher Elemente, welche in ähnlichen Verbindungen mit denselben Mengen der gleichen anderen Bestandtheile verbunden sind, können mit Recht als einander äquivalent bezeichnet werden. Um Aequivalentgewichte darzustellen,

müssen, mit anderen Worten, die Verbindungsgewichte so gewählt sein, dass in den Formeln ähnlicher Verbindungen gleichviel Verbindungsgewichte derjenigen Elemente vorkommen, welche darin die gleiche Function haben.

Es giebt jedoch keine Classe von Verbindungen, in welcher alle Elemente dieselbe Function übernehmen könnten. Vielmehr kann in Wahrheit jedes Element nur mit einer sehr beschränkten Anzahl anderer Elemente auf chemische Gleichwerthigkeit verglichen werden, und meist sind es in verschiedenen Gruppen von Elementen ganz verschiedene Umstände, ganz andere Aehnlichkeiten, auf welche die Vergleichung basirt werden kann. In jeder solchen Gruppe wird das Aequivalenzverhältniss gewissermaassen nach anderem Maassstabe gemessen. Verschiedene Gruppen unter einander in Beziehung zu setzen, gelingt nur dadurch, dass häufig einzelne Elemente der einen und der anderen Gruppe gleichzeitig angehören. Ein System von Aequivalentgewichten für alle Elemente bleibt daher nothwendig mit Willkür und Zweideutigkeit behaftet, wie dies die nähere Betrachtung von Beispielen deutlich zeigen wird.

76. In manchen Gruppen von Elementen ist die Ermittelung von Aequivalenzverhältnissen leicht und sicher, wegen grosser und vielseitiger Aehnlichkeiten. Bei Chlor, Brom und Jod z. B. ist fast jede Verbindung, die eines dieser Elemente bilden kann, mit analoger Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften auch von den anderen bekannt und häufig kann darin das eine Element direct durch das andere verdrängt werden. Dabei ist das Gewichtsverhältniss dieser Elemente zu einander in analogen Verbindungen stets dasselbe; an Stelle von 35,5 Gewthln. Chlor treten 80 Gewthle. Brom oder 127 Gewthle. Jod, und wenn man daher mit den Symbolen dieser Elemente die genannten Gewichtsmengen bezeichnet, so gehen aus den Formeln der Chlorverbindungen unmittelbar die Formeln der analogen Brom- oder Jodverbindungen hervor, sowie das Zeichen Cl durch Br oder J ersetzt wird. Jene Gewichtsmengen dieser Stoffe dürfen daher ohne Zweifel einander äquivalent genannt werden.

77. Auch bei anderen Elementen, obgleich deren Aehnlichkeit nicht so gross ist, lässt sich doch feststellen, dass dieselben in einer grossen Anzahl von Verbindungen gleiche Functionen haben, und danach ein Aequivalenzverhältniss bestimmen. In dieser Beziehung sind von jeher die sauerstoffhaltigen Salze von Wichtigkeit gewesen. Man findet in solchen Salzen neben Sauerstoff stets mindestens noch zwei andere Elemente, die nach ihren Functionen sich bestimmt unterscheiden lassen. Das eine ist in der freien Säure, das andere in der freien Base enthalten, aus welchen das betreffende Salz unter Umständen entstehen kann. Man bezeichnet danach häufig das eine dieser Elemente als säurebildendes oder als Radical der Säure, und das andere als basisches oder als Radical der Base (vergl. §. 199).

Die Functionen des basischen Elementes können in verschiedenen Salzen von fast allen Metallen übernommen werden. Man kann daher die Aequivalenzverhältnisse der Metalle unter einander feststellen, indem man diejenigen Gewichtsmengen derselben aufsucht, welche mit den gleichen Mengen derselben übrigen Bestandtheile zu Salzen verbunden sind. Fasst

man die entsprechende freie Säure als ein Salz des Wasserstoffs auf, was nach dem chemischen Verhalten wohl erlaubt ist (§. 233), so findet man auf diesem Wege die Aequivalente anderer basischer Elemente unmittelbar auf die angenommene Einheit bezogen. Die Salpetersäure, NO_3H, enthält z. B. ein Gewthl. Wasserstoff an Stelle von 39 Gewthln. Kalium im Kalisalpeter, von 108 Gewthln. Silber im Silbernitrat, von 32,5 Gewthln. Zink im Zinknitrat, etc. Wenn man mit den Symbolen dieser Elemente die genannten Gewichtsmengen bezeichnet, so erscheinen jene Verbindungen nach den Formeln NO_3H, NO_3K, NO_3Ag, NO_3Zn analog zusammengesetzt, und jene Gewichtsmengen dürfen darum als äquivalent bezeichnet werden.

Die Functionen des säurebildenden Elementes in den Salzen werden vorzugsweise von den Nichtmetallen ausgeübt. Diese können danach in gleicher Weise auf ihr Aequivalenzverhältniss untersucht werden. In den Nitraten hat der Stickstoff jene Functionen, in den Chloraten das Chlor, in den Carbonaten der Kohlenstoff, in den Sulfaten der Schwefel u. s. w. Man findet aber z. B. in dem Kaliumnitrat auf 39 Gewthle. Kalium und 48 Gewthle. Sauerstoff 14 Gewthle. Stickstoff, und auf dieselben Mengen Kalium und Sauerstoff enthält das Kaliumchlorat an Stelle von Stickstoff 35,5 Gewthle. Chlor. Wenn $N = 14$ und $Cl = 35,5$ gesetzt wird, so sind daher die Formeln jener Verbindungen NO_3K und ClO_3K und jene Gewichtsmengen von Chlor und Stickstoff sind darin äquivalent. Ebenfalls mit 39 Gewthln. Kalium, aber mit anderen Sauerstoffmengen, sind in dem Kaliumcarbonat 6 Gewthle. Kohlenstoff und in dem Kaliumsulfat 16 Gewthle. Schwefel als säurebildende Elemente verbunden. In etwas erweitertem Sinne stellen daher auch $C = 6$ und $S = 16$ Gewichtsmengen dar, die mit $N = 14$ und mit $Cl = 35,5$ äquivalent sind.

78. Wieder andere Elemente haben im Allgemeinen ganz verschiedene Eigenschaften, aber in einigen ihrer Verbindungen kommt ihnen trotzdem unverkennbar eine ähnliche Function zu, so dass man ein Aequivalenzverhältniss danach bestimmen kann. Chlor und Wasserstoff z. B., die sonst in keiner Weise einander ähnlich sind, können sich in vielen Kohlenstoffverbindungen einander vertreten, ohne dass dadurch der Charakter solcher Verbindungen wesentlich geändert wird. Die Chloressigsäure, welche der gewöhnlichen Essigsäure durchaus ähnlich ist, enthält an Stelle von einem Gewthl. Wasserstoff 35,5 Gewthle. Chlor, wie die Formeln $C_2H_4O_2$ und $C_2H_3ClO_2$, in welchen $H = 1$ und $Cl = 35,5$ bedeutet, anschaulich machen (vergl. §. 235). In demselben Verhältniss vertreten sich die beiden Elemente auch in allen anderen ähnlichen Fällen und mit Rücksicht darauf kann man 35,5 als das Aequivalentgewicht des Chlors, bezogen auf $H = 1$, bezeichnen. — Andere hierher gehörige Beispiele werden noch weiter unten (§. 86) zu erwähnen sein. Dieselben haben alle darum besonderes Interesse, weil sie die Aequivalenzverhältnisse der Elemente verschiedener Gruppen zu einander in Beziehung setzen.

79. Eine ähnliche Function haben zwei Elemente in noch weiterem Sinne schon, wenn sie mit denselben dritten Bestandtheilen überhaupt eine chemische Verbindung bilden, wenn sie die chemische Verwandtschaft dieser Bestandtheile befriedigen können, auch wenn

die entstehenden Verbindungen keine besondere Aehnlichkeit haben[1]). Man hat sehr häufig die Aequivalentgewichte der Elemente in diesem Sinne genommen, indem man z. B. 35,5 Gewthle. Chlor, 8 Gewthle. Sauerstoff und 16 Gewthle. Schwefel als Aequivalente nahm, weil sich diese Gewichtsmengen der genannten Elemente mit der gleichen Menge eines Metalles, z. B. mit 108 Gewthln. Silber vereinigen; oder auch 35,5 Gewthle. Chlor, $4^2/_3$ Gewthle. Stickstoff und 3 Gewthle. Kohlenstoff, weil diese Mengen im Chlorwasserstoff, im Ammoniak und im Sumpfgas mit je einem Gewichtstheil Wasserstoff verbunden sind.

80. Auf diesem Wege kommt man freilich zu verschiedenen Werthen des Aequivalenzverhältnisses, wenn eines der verglichenen Elemente mehrere Verbindungen mit dem dritten Elemente bildet. Mit 8 Gewthln. Sauerstoff sind z. B. 108 Gewthle. Silber und 32,5 Gewthle. Zink verbunden und diese Gewichtsmengen der beiden Metalle sind danach äquivalent. Aber das Blei bildet mit Sauerstoff mehrere Verbindungen, in welchen auf dieselbe Sauerstoffmenge 103,5 oder 77,6 oder 69, oder 51,7 Gewthle. Blei kommen, und wenn man nur auf das Gewichtsverhältniss in den Sauerstoffverbindungen Rücksicht nimmt, so ist jede jener Gewichtsmengen Blei äquivalent mit 108 Gewthln. Silber oder 32,5 Gewthln. Zink.

81. Die nähere Vergleichung der Eigenschaften der Verbindungen gestattet in solchen Fällen häufig einem Aequivalenzverhältniss vor den übrigen den Vorzug zu geben. Unter den Oxyden des Bleis hat nur dasjenige mit 103,5 Gewthln. Blei auf 8 Gewthle. Sauerstoff grössere Aehnlichkeit mit dem Silberoxyd oder dem Zinkoxyd. Nur jenes löst sich, wie die letzteren, ohne Weiteres in Säuren auf und bildet Salze damit, während die übrigen Bleioxyde dabei noch andere Erscheinungen (Sauerstoffentwickelung etc.) zeigen. Daher dürfen 103 Gewthle. Blei mit grösserem Rechte äquivalent mit 32,5 Gewthln. Zink genannt werden, als eine der Bleimengen in den anderen Oxyden des Bleis. — Zu demselben Aequivalenzverhältniss gelangt man auch unzweideutig durch Vergleichung der Chlorverbindungen des Bleis und des Zinks oder Silbers oder durch die Vergleichung von Sauerstoffsalzen mit dem gleichen Säureradical, in welchem jene Metalle die Functionen des basischen Elementes haben. In allen diesen Verbindungen sind stets nur 103 Gewthle. Blei an Stelle von 32,5 Gewthln. Zink enthalten. Trotz der verschiedenen Oxyde hat man darum doch stets nur 103 als Aequivalentgewicht des Bleis angenommen.

82. Schwieriger wird die Entscheidung in anderen Fällen, z. B. bei dem Eisen, dem Kupfer oder dem Quecksilber. Jedes dieser Metalle bildet zwei Reihen von Verbindungen, wie das Zink eine Reihe bildet. Man kennt von jedem zwei Oxyde, zwei Chloride, zwei Salze verschiedener Säuren u. s. w., die sich wesentlich nur dadurch unterscheiden, dass sie verschiedene relative Mengen des betreffenden Metalls enthalten. Mit derselben Gewichtsmenge der übrigen Bestandtheile sind 28 Gewthle. Eisen,

[1]) Man pflegt häufig diejenigen Mengen irgend welcher Stoffe, welche sich durch irgend eine Reaction ohne Rest in andere Producte umsetzen, äquivalente Mengen jener Stoffe zu nennen. Die Bedeutung des Wortes ist dabei noch mehr erweitert.

63 Gewthle. Kupfer oder 200 Gewthle. Quecksilber in der Reihe der Oxydulverbindungen, und 18,7 Gewthle. Eisen, 31,5 Gewthle. Kupfer oder 100 Gewthle. Quecksilber in den sogenannten Oxydverbindungen dieser Metalle verbunden, an Stelle von 32,5 Gewthln. Zink in den entsprechenden Zinkverbindungen. In den chemischen Eigenschaften jener Verbindungen findet sich aber kein auffälliger Grund, der mit Sicherheit erlaubte, die eine Reihe eher als die andere mit den Zinkverbindungen zu vergleichen. Die Aehnlichkeit je zweier Verbindungen eines Metalles mit denselben anderen Bestandtheilen wäre ohne Zweifel gross genug, um darauf eine Vergleichung der Aequivalenzwerthe zu gründen, wenn es sich um Verbindungen verschiedener Metalle handelte. Man kann z. B. nicht sagen, dass sich das Eisenoxyd mehr von dem Eisenoxydul unterscheide als von dem Zinkoxyd, oder das Kupferchlorid mehr von dem Kupferchlorür als das Zinkchlorid von dem Chlorsilber. Man wird also in aller Strenge bei diesen und ähnlichen Elementen wirklich zu zwei verschiedenen Aequivalentgewichten geführt. 32,5 Gewthle. Zink sind äquivalent mit 28 Gewthln. Eisen im Eisenchlorür, und mit 18,7 Gewthln. Eisen im Eisenchlorid, mit 63 Gewthln. Kupfer im Kupferchlorür und mit 31,5 Gewthln. Kupfer im Kupferchlorid, oder mit 200 Gewthln. Quecksilber im Quecksilberchlorür und mit 100 Gewthln. Quecksilber im Quecksilberchlorid. Manche Chemiker haben zu Zeiten in der That diese Folgerung angenommen und sogar die verschiedenen Aequivalentgewichte desselben Elementes mit verschiedenen Symbolen bezeichnet, z. B. 28 Gewthle. Eisen mit Fe und 18,7 Gewthle. Eisen mit fe und entsprechend bei den anderen Metallen die kleineren Aequivalentgewichte mit kleinen Buchstaben. Man findet diese Zeichen, welche die Formeln erheblich vereinfachen, noch heute hier und da angewendet.

83. Es muss hier eingeschaltet werden, dass man das Aequivalentverhältniss vieler Elemente, besonders aber der Metalle, noch auf einem ganz anderen Wege bestimmen kann, mit Hülfe der chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes, gestützt auf das von Faraday entdeckte elektrolytische Gesetz.

Dieses Gesetz sagt aus, dass der elektrische Strom, wenn derselbe bei gleicher Stärke verschiedene chemische Verbindungen durchfliesst und dieselben in ihre Bestandtheile zerlegt, in gleichen Zeiten solche Mengen dieser Bestandtheile abscheidet, die unter einander in chemischer Beziehung äquivalent sind. Leitet man z. B. denselben Strom gleichzeitig durch (angesäuertes) Wasser, durch eine Lösung von Chlorzink und durch geschmolzenes Chlorsilber so lange, dass aus dem Wasser am negativen Pol gerade ein Gewthl. Wasserstoff abgeschieden wird, so findet man am negativen Pol aus dem Chlorzink 32,5 Gewthle. Zink und aus dem Chlorsilber 108 Gewthle. Silber abgeschieden, und am positiven Pol aus dem Wasser 8 Gewthle. Sauerstoff und aus den beiden Chloriden dieselbe Chlormenge, nämlich 35,5 Gewthle. Chlor. Man findet also Gewichtsmengen dieser Elemente, die alle, auch nach anderem Maassstabe verglichen, chemisch gleichwerthig befunden wurden. Die Zerlegung durch den elektrischen Strom könnte daher zur Bestätigung dieser Aequivalentgewichte und unter Umständen zur Auswahl eines Aequivalentgewichtes, wo ein anderer Maassstab fehlt, sehr gut dienen.

Aber es ist sehr bemerkenswerth, dass auch das elektrolytische Gesetz zuweilen gerade in den Fällen, die im §. 82 besprochen wurden, zu mehreren Aequivalentgewichten für dasselbe Element führt. Derselbe Strom, der gleichzeitig durch Kupferchlorid und durch Kupferchlorür geleitet wird, scheidet in gleicher Zeit aus beiden gleiche Chlormengen aus, aus ersterem aber nur halb so viel Kupfer als aus letzterem. Man findet wie vorher, dass 32,5 Gewthle. Zink sowohl mit 63 Gewthln. Kupfer im Kupferchlorür als auch mit 31,5 Gewthln. Kupfer im Kupferchlorid äquivalent sein können. Ebenso ergeben sich bei der Zerlegung durch den elektrischen Strom verschiedene Aequivalentgewichte aus dem Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür, aus dem Zinnchlorid und Zinnchlorür u. s. w. In völliger Uebereinstimmung mit den chemischen Bestimmungen wird also die Ansicht bestärkt, dass manchen Elementen mehrere Aequivalente zugeschrieben werden müssen.

84. Durch eine engere Fassung des Begriffs der Aehnlichkeit chemischer Verbindungen und durch schärfere Kennzeichen dafür kann man jedoch meistens der Schwierigkeit ausweichen, zwei Aequivalentgewichte für dasselbe Element anerkennen zu müssen. Als solches Kennzeichen kann vor Allem oft die Krystallform dienen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass ähnliche, analog zusammengesetzte chemische Verbindungen häufig gleiche oder nahezu gleiche Krystallform besitzen und sogar in einem und demselben Krystall in beliebigem Verhältniss gemischt gleichzeitig enthalten sein können. Derartige Verbindungen nennt man isomorph. Der Isomorphismus wurde gleich nach seiner Entdeckung durch Mitscherlich als wesentliches Kennzeichen solcher ähnlich zusammengesetzter Verbindungen betrachtet, welche zur Bestimmung von Aequivalentgewichten verglichen werden dürfen. Nennt man äquivalent im strengsten Sinne nur solche Gewichtsmengen der Elemente, welche in ähnlich zusammengesetzten und isomorphen Verbindungen gleiche Functionen haben, so kann man z. B. das Aequivalenzverhältniss von Zink zu Eisen und Kupfer leicht und unzweideutig bestimmen. Das Eisen sowohl als das Kupfer bilden Verbindungen, welche mit den analog zusammengesetzten des Zinks isomorph sind, u. a. namentlich Salze der Schwefelsäure. In solchen Verbindungen finden sich stets an Stelle von 32,5 Gewthln. Zink 28 Gewthle. Eisen oder 31,5 Gewthle. Kupfer, während die Verbindungen mit 18,7 Gewthln. Eisen oder mit 63 Gewthln. Kupfer nicht mit den entsprechenden Zinkverbindungen isomorph sind. Nach dem schärferen Kennzeichen dürfen daher nur die erstgenannten Gewichtsmengen als Aequivalente angesehen werden.

85. Es gelingt aber nicht, auch nur für die wichtigsten Elemente Gewichtsmengen zu ermitteln, die alle unter einander äquivalent in dem strengsten Sinne sind, weil eben die dazu nöthigen isomorphen Verbindungen nicht bekannt sind. Um ein alle Elemente umfassendes System von Aequivalentgewichten aufzustellen, muss man daher die Gleichwerthigkeit in weiterem Sinne verstehen und trotzdem noch die Vergleichung häufig auf indirectem Wege vornehmen. Wie diese Vergleichung [illegible] werden kann, mögen folgende Beispiele lehren.

Es ergab sich in §. 77, dass in Bezug auf die Function als basische Elemente äquivalent sind 1 Gewthl. Wasserstoff mit 39 Gewthln. Kalium, 12 Gewthln. Magnesium und 32,5 Gewthln. Zink, und weiter mit letzterer Gewichtsmenge, wenn man den Isomorphismus zur Entscheidung über zwei verschiedene Werthe (§. 84) zu Rathe zieht, 28 Gewthle. Eisen und 31,5 Gewthle. Kupfer. Nun sind aber z. B. mit 28 Gewthln. Eisen in anderen isomorphen Verbindungen 27,5 Gewthle. Mangan oder 26 Gewthle. Chrom, ebenfalls in Bezug auf ihre Function als basische Elemente, gleichwerthig, und man kann leicht, in ähnlicher Weise fortschliessend, für die meisten basisch fungirenden Elemente Aequivalentgewichte bestimmen, die indirect auf Wasserstoff gleich 1 bezogen sind (man sehe §. 188 ff.).

In anderer Beziehung, bei der Substitution in organischen Verbindungen (§. 78), erwies sich 1 Gewthl. Wasserstoff mit 35,5 Gewthln. Chlor äquivalent. Daran schliessen sich unmittelbar an die Aequivalentgewichte der chlorähnlichen Elemente, des Broms = 80 und des Jods = 127 (§. 76) und ferner die Aequivalentgewichte des Sauerstoffs = 8 und des Schwefels = 16, weil sich diese Mengen der genannten Elemente mit der gleichen Menge eines Metalls verbinden können wie 35,5 Gewthle. Chlor (§. 79); ferner die Aequivalentgewichte des Stickstoffs = 14 und des Kohlenstoffs = 6, weil diese Gewichtsmengen der genannten Elemente die Functionen eines Säureradicals an Stelle von 35,5 Gewthln. Chlor übernehmen können (§. 77) u. s. w. Man sieht, wie so auf indirecten Wegen, durch Vergleichung mit dritten Elementen, die Aequivalentgewichte selbst von solchen Elementen auf Wasserstoff = 1 bezogen werden können, die mit Wasserstoff keine Aehnlichkeit mehr haben, und man erkennt, dass diese Art der Vergleichung auf alle Elemente ohne Schwierigkeit ausgedehnt werden kann.

86. Mit Hülfe solcher indirecten Vergleichungen lassen sich aber manche Elemente mehrfach in Beziehung setzen und dabei ergiebt sich wohl manchmal, aber nicht immer, das gleiche Aequivalenzverhältniss. Das Mangan und das Chrom z. B. können direct mit dem Schwefel verglichen werden; denn es sind die Salze (des Kaliums z. B.) der Mangansäure, der Chromsäure und der Schwefelsäure, in welchen jene Elemente als Säureradical functioniren, ganz analog zusammengesetzt und isomorph. Die Gewichtsmengen der Elemente, welche mit den gleichen Mengen Kalium und Sauerstoff verbunden sind, stehen im Verhältniss von 16 Schwefel zu 27,5 Mangan und zu 26 Chrom, d. h. in demselben Aequivalenzverhältniss, welches vorher durch Vermittelung des Chlors, des Wasserstoffs und anderer Metalle gefunden wurde (§. 85). Das Mangan kann aber auch direct mit dem Chlor verglichen werden. Denn die Salze (des Kaliums z. B.) der Ueberchlorsäure und der Uebermangansäure sind analog zusammengesetzt und isomorph, und Chlor und Mangan haben darin die Function säurebildender Elemente; sie vertreten sich im Verhältniss von 35,5 Chlor zu 55 Mangan. Das Aequivalenzverhältniss des Mangans zum Chlor ergiebt sich also bei dieser directen Vergleichung doppelt so gross, als auf dem im vorigen Paragraphen angedeuteten indirecten Wege.

87. Verschiedene Werthe des Aequivalenzverhältnisses findet man öfter selbst bei directer Vergleichung auf verschiedenen Wegen, wenn dabei verschiedene Functionen der verglichenen Elemente in Betracht kommen. Wählt man z. B. als Maassstab der Vergleichung die Verbindungsfähigkeit mit Wasserstoff, so erscheinen 35,5 Gewthle. Chlor äquivalent mit $4^2/_3$ Gewthln. Stickstoff oder mit 3 Gewthln. Kohlenstoff, weil diese Gewichtsmengen im Chlorwasserstoff, im Ammoniak und im Sumpfgas mit derselben Menge, mit einem Gewthle. Wasserstoff verbunden sind (§. 79). Durch Vergleichung der Chlorate, Nitrate und Carbonate jedoch, in welchen jene Elemente säurebildend functioniren (§. 77), ergab sich das Verhältniss 35,5 Chlor zu 14 Stickstoff und zu 6 Kohlenstoff, d. h. bei dem Stickstoff dreimal, bei dem Kohlenstoff zweimal so gross als bei der ersten Art der Vergleichung.

Aus diesen Beispielen muss ohne Zweifel geschlossen werden, dass wirklich das Aequivalenzverhältniss zweier Elemente verschieden sein kann, je nach dem Gesichtspunkte, unter welchem man dieselben vergleicht, je nach der Function, welche den Elementen in den verglichenen Verbindungen zukommt. Da man aber einen einheitlichen Maassstab der Aequivalenz für alle Elemente nicht kennt, so muss ein System von Aequivalentgewichten immer Willkürlichkeiten enthalten, selbst bei den Elementen, deren Eigenschaften man am genauesten kennt. In der letzten Columne der Tabelle des §. 67 sind diejenigen Zahlen zusammengestellt, welche während langer Zeit von vielen Chemikern unter dem Namen von Aequivalentgewichten benutzt worden sind. Das Vorstehende muss genügen zu zeigen, wie weit sie diesen Namen verdienen.

88. Die Bestimmung von Aequivalentgewichten ruht wesentlich auf den chemischen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen. Aber auch die physikalischen Eigenschaften haben mehrfach Anhaltspunkte geliefert zu einer Auswahl unter den möglichen Verbindungsgewichten. Vor Allem ist in dieser Beziehung das specifische Volum im Gaszustande von Wichtigkeit.

89. Die Entdeckung von Regelmässigkeiten in der Raumerfüllung gasförmiger Stoffe verdankt man Gay-Lussac. Was die Erfahrung darüber lehrt, lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: Wenn zwei Elemente im Gaszustande sich nach festem Gewichtsverhältnisse chemisch verbinden, so sind die Volume derselben, welche in die Verbindung eintreten, entweder gleich gross, oder sie stehen in einfachem rationalem Verhältnisse zu einander, vorausgesetzt, dass diese Gasvolume unter gleichen Umständen (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gemessen werden. Unter derselben Voraussetzung steht ferner das Volum der entstehenden Verbindung, wenn diese in den gasförmigen Zustand gebracht werden kann, auch in einfachem rationalem Verhältnisse zu dem Volum der Bestandtheile.

Ein Volum Chlorgas vereinigt sich z. B. mit einem Volum Wasserstoff zu zwei Volumen Chlorwasserstoff; ein Volum Stickstoff mit drei Volumen Wasserstoff zu zwei Volumen Ammoniak; zwei Volume Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf u. s. w. Mit zwei V[illegible] Stickstoff ist in dem Stickoxydul ein Volum Sauerstoff verbunden,

in dem Stickoxyd zwei Volume Sauerstoff, in der salpetrigen Säure drei, in der Untersalpetersäure vier und endlich in der Salpetersäure fünf Volume Sauerstoff.

90. Diese Beispiele müssen darauf aufmerksam machen, dass zwischen dem Gay-Lussac'schen Volumgesetze und dem Gesetze der constanten Proportionen ein enger Zusammenhang besteht. Denkt man sich immer die Gasvolume unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur gemessen, so wird nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze die Zusammensetzung chemischer Verbindungen durch die Gewichte gleicher Volume der gasförmig gedachten Bestandtheile in genau derselben Weise ausgedrückt, wie man dieselbe nach dem Gesetz der constanten Proportionen durch Verbindungsgewichte ausdrücken kann. Eine Verbindung enthält von jedem ihrer gasförmigen Bestandtheile nach dem einen Gesetze eine kleine ganze Anzahl gleicher Volume, nach dem anderen eine kleine ganze Anzahl von Verbindungsgewichten. Die Gewichte gleicher Volume der gasförmigen Elemente haben daher die Eigenschaft von Verbindungsgewichten, und umgekehrt müssen die Volume, welche die Verbindungsgewichte der Elemente im Gaszustande besitzen, in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen. Es lag darum nahe, die Verbindungsgewichte so zu wählen, dass sie alle im Gaszustande unter gleichen Umständen gleich grosse Volume einnehmen.

91. Dies lässt sich natürlich nur für diejenigen Elemente durchführen, welche gewöhnlich gasförmig sind oder in den Gaszustand gebracht werden können, wodurch die Anwendbarkeit auf eine nur geringe Zahl von Elementen beschränkt bleibt. Für die wichtigsten der flüchtigen Elemente sind in der folgenden kleinen Tabelle die Gewichtsmengen angegeben, welche bei gleichem Druck und gleicher Temperatur den gleichen Raum einnehmen wie unsere Einheit der Verbindungsgewichte, ein Gewichtstheil Wasserstoff.

Gleiche Volume im Gaszustande (unter gleichen Umständen)

von		wiegen	
Wasserstoff		1	Gewthl.
Sauerstoff		16	Gewthle.
Stickstoff		14	"
Chlor	bei nicht zu hohen Temperaturen	35,5	"
Brom	bei nicht zu hohen Temperaturen	80	"
Jod	bei nicht zu hohen Temperaturen	127	"
Phosphor		62	"
Arsen		150	"
Schwefel bei 500°		96	"
Schwefel bei 1200°		32	"
Quecksilber		100	"

92. Diese Zahlen stimmen bei einigen Elementen mit den Aequivalentgewichten überein, so z. B. bei Chlor, Brom und Jod [bei nicht zu hohen Temperaturen (vgl. §. 93)], bei anderen, z. B. bei Stickstoff, führen sie wenigstens zu einem der beiden Aequivalentgewichte, welche sich bei

verschiedenartiger Vergleichung dieser Elemente mit Wasserstoff ergeben haben. Man könnte daher das Gay-Lussac'sche Gesetz entscheiden lassen, welcher Werth anzunehmen sei. Andere Beispiele zeigen aber bestimmt, dass die Gewichte gleicher Volume der gasförmigen Elemente zu deren Aequivalentgewichten in keiner allgemeingültigen Beziehung stehen. Man findet z. B. für Chlor und Sauerstoff das Verhältniss gleicher Gasvolume gleich 35,5 : 16, während das Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte stets gleich 35,5 : 8 gefunden wird. Ebenso sind die Gewichte gleicher Volume von Phosphor und Arsen verhältnissmässig doppelt so gross, als die Gewichtsmengen, welche nach mehrfachen Analogien mit 14 Gewthln. Stickstoff äquivalent sind. Wenn man nach obiger Tabelle die Verbindungsgewichte des Stickstoffs = 14, des Phosphors = 62, des Arsens = 150 setzen wollte, so würden die Formeln des Phosphorwasserstoffs PH_6, des Arsenwasserstoffs AsH_6, verschieden von der Formel des Ammoniaks, NH_3, oder die Formel des Jodphosphoniums, PH_8J_2, verschieden von der des Jodammoniums, NH_4J, während man nach der ausgesprochenen Analogie dieser Verbindungen die Formeln PH_3 und AsH_3 entsprechend NH_3, und PH_4J entsprechend NH_4J, mit den Aequivalentgewichten N = 14, P = 31,5, As = 75 erwarten sollte.

93. Eine eigenthümliche verwirrende Thatsache zeigt sich aber beim Schwefel. Bei etwa 1200° ist das Gewicht des Schwefeldampfes (32) bei gleichem Volum doppelt so gross als das des Sauerstoffs (16); dies entspricht dem Aequivalenzverhältniss (16 : 8) beider Elemente, wie es sich nach den zahlreichen Analogien unzweideutig bestimmt. Bei 500° bis 600° aber gehen 96 Gewthle. Schwefeldampf in denselben Raum wie 16 Gewthle. Sauerstoff, d. i. dreimal so viel als bei 1200°. Man würde also, wenn man sich in der angedeuteten Weise nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze richten wollte, zwei verschiedene Verbindungsgewichte für den Schwefel annehmen müssen, ein kleineres bei hohen Temperaturen, welches dem Aequivalenzverhältniss zum Sauerstoff entspricht und ein grösseres bei niedrigeren Temperaturen. Für die meisten anderen Elemente zeigt sich das Verhältniss der Gewichte gleicher Volume von der Temperatur unabhängig. Aber z. B. bei dem Jod (und wahrscheinlich auch bei Brom und Chlor) nimmt das Gewicht, welches denselben Raum erfüllt, wie ein Gewichtstheil Wasserstoff, in sehr hoher Temperatur ab und beträgt zuletzt nur noch halb so viel als vorher. Die Beobachtungen bei dem Schwefel stehen daher nicht vereinzelt da.

94. Man erkennt, dass uns das Gay-Lussac'sche Gesetz, in der besprochenen Weise angewendet, unserem Ziele nicht näher bringt. Es reicht für sich allein nicht aus, ein vollständiges System von Verbindungsgewichten auszuwählen, weil nur verhältnissmässig wenige Elemente im Gaszustande bekannt sind und weil die Gewichte gleicher Gasvolume öfter mit der Temperatur wechseln, und es kann das Aequivalenzprincip in der Auswahl nicht unterstützen, weil beide öfter zu widersprechenden Resultaten führen. Gleichwohl bildet dieses Gesetz das Fundament für die Auswahl der heute gebräuchlichen Verbindungsgewichte, nur in veränderter Fassung und Anwendung, nämlich vermöge der Regelmässigkeiten, welche dasselbe bezüglich der Raumerfüllung gasförmiger Verbindungen vorhersehen lässt. Da die Verbindungsgewichte, wie sie auch bestimmt

sein mögen, Räume erfüllen, die nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen und da das Volum der gasförmigen Verbindungen zu dem Volum der Bestandtheile auch in einfachem rationalem Verhältnisse steht, so folgt, dass die Formelgewichte der chemischen Verbindungen, d. i. die Summe der darin enthaltenen Verbindungsgewichte der Bestandtheile, ebenfalls Räume erfüllen müssen, die in einfachem rationalem Verhältnisse zu einander stehen. Diese Folgerung wird durch die Erfahrung vollkommen bestätigt und zwar auch für solche flüchtige Verbindungen, für deren nichtflüchtige Bestandtheile das Gay-Lussac'sche Gesetz gar nicht controlirt werden kann. Benutzt man als Verbindungsgewichte die in der Tabelle des §. 67 aufgeführten Aequivalentgewichte und setzt das Volum von einem Verbindungsgewichte Wasserstoff gleich 1, so findet man z. B. unter gleichen Umständen, dass

2 Vol. einem Formelgewichte Chlorwasserstoff ($HCl = 36,5$)
1 „ „ „ Wasser ($HO = 9$)
2 „ „ „ Ammoniak ($NH_3 = 17$)

entsprechen; aber ebenso bei den Verbindungen z. B. des nichtflüchtigen Kohlenstoffs:

1 Vol. einem Formelgewichte Kohlenoxyd ($CO = 14$)
1 „ „ „ Kohlendioxyd ($CO_2 = 22$)
2 „ „ „ Cyanwasserstoff ($C_2NH = 27$).

Die Volumverhältnisse sind in diesen Beispielen äusserst einfach, allein man erkennt leicht, dass sie noch einfacher gemacht werden können durch eine andere Wahl der Verbindungsgewichte. Wenn man nämlich die Verbindungsgewichte des Sauerstoffs und Kohlenstoffs verdoppelt, so müssen die Formeln des Wassers $H_2O = 16$, des Kohlenoxyds $CO = 28$, des Kohlendioxyds $CO_2 = 44$, des Cyanwasserstoffs CNH geschrieben werden und alle Formelgewichte der angeführten Verbindungen erfüllen jetzt gleichen Raum (zwei Volumeinheiten). Andere Betrachtungen der verschiedensten Art führen aber dahin, die chemischen Formeln stets so zu schreiben, dass die entsprechenden Formelgewichte aller Verbindungen im Gaszustande unter gleichen Umständen gleich grosse Räume erfüllen, und alle diese Betrachtungen müssen einen Einfluss auf die Auswahl der Verbindungsgewichte ausüben, wenn man daran festhält, dass die Formeln möglichst einfach sein sollen (§§. 75, 113). Darauf wird später zurückzukommen sein, nachdem die übrigen Gesichtspunkte erörtert sind, welche jene Wahl mehr unmittelbar bestimmen (§. 119).

95. Unter diesen Gesichtspunkten nimmt einen hervorragenden Platz der Zusammenhang ein, welcher zwischen den Verbindungsgewichten der Elemente und ihrer specifischen Wärme im starren Zustande von Dulong und Petit aufgefunden worden ist. Ueber diesen Zusammenhang wird an dieser Stelle nur zu erwähnen sein, was mit dem augenblicklich behandelten Gegenstande in unmittelbarer Beziehung steht (vergl. §. 442). Die Beobachtung lehrt, dass die Producte aus den Verbindungsgewichten in die specifische Wärme der Elemente im festen Aggregatzustande stets annähernd in einfachen Verhält-

Das Dulong-Petit'sche Gesetz.

Name der Elemente	Verbindungsgewicht = A	Specifische Wärme im starren Zustande = c	$A.c$	Name der Elemente	Verbindungsgewicht = A	Specifische Wärme im starren Zustande = c	$A.c$
Lithium . .	7	0,94	6,6	Antimon . .	120	0,051	6,1
Bor	11	0,37 [1])	4,1	Jod	127	0,054	6,8
Kohlenstoff .	12	0,46 [2])	5,5	Tellur . . .	128	0,047	6,0
Natrium . .	23	0,29	6,7	Lanthan . .	139	0,045	6,2
Magnesium .	24	0,25	6,0	Cer	141	0,045	6,3
Aluminium .	27	0,21	5,7	Didym . . .	145	0,046	6,6
Silicium . .	28	0,20 [3])	5,6	Wolfram . .	184	0,033	6,3
Phosphor . .	31	0,17	5,3	Iridium . . .	193	0,033	6,3
Schwefel . .	32	0,17	5,4	Platin . . .	195	0,032	6,3
Kalium . . .	39	0,17	6,6	Osmium . .	195	0,031	6,2
Calcium . .	40	0,17	6,8	Gold	197	0,032	6,4
Mangan . .	55	0,12	6,5	Quecksilber .	200	0,032	6,4
Eisen	56	0,113	6,3	Thallium . .	204	0,033	6,8
Nickel . . .	59	0,108	6,3	Blei	207	0,0314	6,5
Kobalt . . .	59	0,107	6,3	Wismuth .	208	0,0306	6,5
Kupfer . . .	63	0,094	5,9	Thorium . .	232	0,0279	6,4
Zink	65	0,094	6,1	Uran	240	0,0267	6,6
Gallium . .	70	0,079	5,5	—	—	—	—
Arsen . . .	75	0,082	6,1	Chlor	35,5 [4])	0,18	6,4
Selen	79	0,075	5,9	Titan	50	0,13	6,4
Brom	80	0,084	6,7	Chrom . . .	52	0,12	6,4
Zirkonium .	90	0,067	6,0	Rubidium . .	85	0,077	6,4
Molybdän . .	96	0,072	6,9	Strontium . .	87	0,074	6,4
Ruthenium .	104	0,061	6,3	Baryum . .	137	0,047	6,4
Rhodium . .	104	0,058	6,0	—	—	—	—
Palladium .	106	0,059	6,3	Stickstoff . .	14	0,36	5
Silber . . .	108	0,056	6,0	Fluor	19	0,26	5
Cadmium .	112	0,055	6,1	Sauerstoff . .	16	0,25	4
Indium . .	113	0,057	6,5	Wasserstoff .	1	2,3	2,3
Zinn	118	0,056	6,6				

[1]) Nimmt stark zu mit steigender Temperatur. — [2]) Gegen 1000°. — [3]) Ueber 200°. — [4]) Die specifischen Wärmen des Chlors und der folgenden Elemente sind indirect bestimmt aus den specifischen Wärmen ihrer Verbindungen, worüber Näheres im §. 442 zu besprechen ist.

nissen zu einander stehen. Man kann daher die Verbindungsgewichte so wählen, dass jene Producte alle annähernd gleich gross werden. Dass solche Gleichheit bestehen müsse, behauptet das sogenannte Dulong-Petit'sche Gesetz.

96. In der nebenstehenden Tabelle sind diejenigen Elemente zusammengestellt, für welche man die specifische Wärme im starren Zustande bisher gemessen hat. Diese specifischen Wärmen stehen in der dritten Spalte der Tabelle. Die erste und zweite Spalte enthalten die Namen der Elemente und deren Verbindungsgewichte, die vierte die Producte: Verbindungsgewicht mal specifische Wärme.

97. In dieser Tabelle sind bereits diejenigen Werthe der Verbindungsgewichte eingetragen, welche dem Dulong-Petit'schen Gesetze am besten genügen. Die Producte in der vierten Spalte sollten also alle unter einander gleich sein. Dies ist nun allerdings nicht vollständig der Fall. Die Zahlen liegen, von ganz vereinzelten gleich zu berührenden Ausnahmen abgesehen, zwischen 5,5 (Phosphor) und 6,9 (Molybdän). Sie schwanken im Verhältniss von 1 : 1,3 etwa. Berücksichtigt man aber dagegen, dass gleichzeitig die Factoren der Producte im Verhältniss von 1 : 34 variiren (vom Lithium mit dem Verbindungsgewichte 7 und der specifischen Wärme 0,94 bis zum Uran mit dem Verbindungsgewichte 240 und der specifischen Wärme 0,027), so wird man nicht mehr annehmen können, dass die annähernde Gleichheit der Producte auf Zufall beruhe. Man hat vielmehr ohne Zweifel ein Naturgesetz vor sich, dessen Ausdruck in den beobachteten Thatsachen jedoch vielleicht durch nebensächliche Einflüsse getrübt und verschleiert wird. Solche Einflüsse kann man in der That namhaft machen. Es mag nur darauf hingewiesen sein, dass dasselbe Element häufig in verschiedenen Zuständen etwas verschiedene Werthe der specifischen Wärme erkennen lässt. Um daher eine strenge Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes erwarten zu dürfen, müsste man vor Allem entscheiden, in welchem Zustande die Elemente streng vergleichbar sind.

98. Dies gilt namentlich bezüglich der Temperatur und hier hat man auch bereits Anhaltspunkte zu jener Entscheidung gefunden. Es hat sich herausgestellt, dass manche Elemente, der Phosphor z. B., dem Dulong-Petit'schen Gesetze nicht gehorchen, wenn man ihre specifische Wärme bei zu hohen Temperaturen, zu nahe dem Schmelzpunkte, bestimmt. Bei anderen Elementen dagegen scheint die gewöhnliche Temperatur für die Vergleichbarkeit der specifischen Wärme zu niedrig zu sein. Die specifische Wärme des Kohlenstoffs z. B. nimmt zwischen 0° und 100° sehr stark zu, viel stärker als bei anderen Elementen, von 0,11 bis 0,18 etwa. Mit diesen Zahlen lässt sich der Kohlenstoff kaum dem Dulong-Petit'schen Gesetze unterordnen. Ein bestimmtes Verbindungsgewicht liesse sich schon der starken Veränderlichkeit wegen nicht auswählen. Gegen 1000° wird die specifische Wärme des Kohlenstoffs viel weniger veränderlich mit der Temperatur; sie ist aber bis dahin auf 0,46 gewachsen und diese Zahl giebt mit dem Verbindungsgewichte 12 multiplicirt das Product 5,5, welches sich den übrigen hinlänglich anschliesst. Aehnliches zeigt sich bei dem Silicium und wahrscheinlich auch noch bei anderen

Elementen. Es scheint, dass die specifische Wärme dem Dulong-Petit'schen Gesetze nur genügt in einem gewissen Temperaturintervall, hinreichend weit unter dem Schmelzpunkte, in welchem dieselbe nicht mit der Temperatur stark veränderlich ist.

99. Berücksichtigt man diesen Umstand, wie es in der obigen Tabelle geschehen ist, so bleiben kaum bei einem Elemente mehr solche Verschiedenheiten der specifischen Wärme übrig, welche gross genug wären, um die Auswahl eines bestimmten Verbindungsgewichtes auf Grund des Dulong-Petit'schen Gesetzes zu vereiteln. Es handelt sich ja bei dieser Auswahl immer nur darum, welches Vielfache einer vorher bekannten Gewichtsmenge anzunehmen sei. Die specifische Wärme des Zinks 0,094 z. B. lässt keinen Zweifel darüber, dass man das Verbindungsgewicht dieses Metalls doppelt so gross zu nehmen habe als das frühere Aequivalentgewicht 32,5, wenn dem Dulong-Petit'schen Gesetze genügt werden soll; denn das Product 32,5 mal 0,094 oder 3,05 passt nicht zwischen die übrigen Producte, wohl aber der doppelte Werth 6,1. Ebensowenig ist z. B. bei dem Arsen zu zweifeln, dass nach jenem Gesetze 75 als Verbindungsgewicht zu nehmen ist, obgleich die specifische Wärme dieses Elementes für den amorphen Zustand etwas kleiner gefunden worden ist (nämlich 0,076) als für den krystallinischen (0,082). Die beiden beobachteten Werthe geben nur mit dem angeführten Verbindungsgewicht solche Producte, welche das Dulong-Petit'sche Gesetz befriedigen (5,7 und 6,1), nicht aber etwa mit einem doppelt oder halb so grossen Verbindungsgewichte.

100. Das Dulong-Petit'sche Gesetz ist darum ein sehr werthvolles Hülfsmittel zur Auswahl eines Systems von Verbindungsgewichten, umsomehr als es sich bei einer sehr grossen Zahl von Elementen verwerthen lässt. Von 47 Elementen, die in der Tabelle angeführt sind, ist bisher die specifische Wärme im starren Zustande gemessen worden. Dazu kommt noch eine weitere Anzahl, für welche man auf indirectem Wege wahrscheinliche Werthe der specifischen Wärme ableiten kann. Es ist dies möglich durch Vermittelung gewisser empirisch aufgefundener Regelmässigkeiten, welche die specifische Wärme der Elemente und ihrer Verbindungen in Zusammenhang bringen, die später (§. 442) zu besprechen sein werden. Die Ergebnisse dieser indirecten Bestimmung sind am Ende der obigen Tabelle mit aufgeführt; sie gestatten das Dulong-Petit'sche Gesetz noch auf Chlor, Titan, Chrom, Rubidium, Strontium und Baryum auszudehnen und die Anzahl aller Elemente, welche sich jenem Gesetze unterordnen, steigt dadurch auf 53.

101. Unter den noch übrigen Elementen sind jedoch einige, für welche es nicht gelingt, in befriedigender Weise mittelst der specifischen Wärme die Verbindungsgewichte festzustellen. Schon bei dem Stickstoff und dem Fluor ist das Product aus den gewöhnlich angenommenen Verbindungsgewichten (14 und 19) in die indirect ermittelten specifischen Wärmen kleiner als bei allen übrigen Elementen, während die doppelten Werthe zu gross wären. Dem Sauerstoff müsste man etwa das Verbindungsgewicht 24 und dem Wasserstoff das Verbindungsgewicht 3 beilegen, wenn auch für diese Elemente das Product der Verbindungsgewichte

in die specifische Wärme etwa = 6 sein sollte. Zu solchen einschneidenden Veränderungen genügt aber selbstverständlich die indirecte bestimmte specifische Wärme nicht, zumal man nicht zu beurtheilen vermag, ob die genannten Elemente in den betreffenden Verbindungen in vergleichbarem Zustande sich befinden. Bei einigen der wichtigsten Elemente lässt uns somit das Dulong-Petit'sche Gesetz vollständig im Stich.

102. Vergleicht man nun die Verbindungsgewichte, welche dem Dulong-Petit'schen Gesetze gemäss bestimmt sind, mit den Aequivalentgewichten und den Gewichten gleicher Volume im Gaszustande, so begegnet man wieder theils Uebereinstimmung, theils Widersprüchen. Man findet z. B.:

Die Verbindungsgewichte von	Wasserstoff	Jod	Sauerstoff	Schwefel	Phosphor	Kohlenstoff	Silber	Zink	Quecksilber
welche gleiche Gasvolume ergeben .	1	127	16	32	62	—	—	—	100
„ äquivalent sind	1	127	8	16	31	6	108	32,5	100
„ gleiche Producte mit der specifischen Wärme geben . .	—	127	—	32	31	12	108	65	200

103. Diese Zusammenstellung lehrt deutlich, dass die drei verschiedenen Wege, welche wir zur Ermittelung eines einheitlichen Systems von Verbindungsgewichten bisher eingeschlagen haben, zu einem gemeinsamen Ziele nicht führen. Aber auch keiner dieser Wege allein, wenn man denselben nach Willkür einschlagen wollte, bringt zu einer vollständigen und befriedigenden Lösung der Aufgabe. Andere Wege aber, auf welchen man von der Erfahrung allein sicher geleitet würde, sind bisher nicht aufgefunden worden. Ein einheitliches System von Verbindungsgewichten ist also heute auf rein empirischer Grundlage nicht herzustellen.

104. Es bleibt demnach nichts übrig, als entweder sich mit einem nach Zufall und Willkür hergestellten System zu begnügen und demgemäss in den Verbindungsgewichten ohne Rücksicht auf die besprochenen Gesetzmässigkeiten nichts anderes zu sehen als einen conventionellen Ausdruck für das Gesetz der constanten Proportionen — das thun heute noch einzelne, namentlich französische Chemiker — oder aber sich nach einer leitenden Hypothese umzusehen, welche ein consequentes System von Verbindungsgewichten wirklich zu ermitteln gestattet. Eine Hypothese, welche dies leistet, welche die Widersprüche glücklich löst, zu denen die bisher angeführten Versuche geführt haben und welche überdies das Gesetz der constanten Proportionen selbst befriedigend erklärt, kennen wir bereits — die Hypothese von der atomistischen Constitution der Materie.

105. Um die Frage, ob die Materie ein Continuum von unbegrenzter Theilbarkeit sei, oder aber ob dieselbe aus discreten untheilbaren Theil-

chen, aus Atomen bestehe, ist seit dem Alterthume oft und viel gestritten worden. Die atomistische Ansicht hatte früher schon häufig die meisten Anhänger. Aber erst die neuere Entwickelung der Naturwissenschaften drängte immer bestimmter und zwingender zur Annahme von Atomen, freilich nur in einem beschränkteren Sinne, der die alte Frage nicht ganz erschöpft. Aus den verschiedensten Erscheinungen muss man schliessen, dass jeder Stoff, wenn er uns auch völlig gleichartig erscheint, doch aus ungleichartigen Theilchen besteht oder doch aus räumlich getrennten Theilchen mit Zwischenräumen, die nicht durch denselben Stoff in derselben Weise erfüllt sind. Die Theilbarkeit der Materie muss daher jedenfalls insofern als begrenzt angesehen werden, als eine fortgesetzte Theilung nicht immer wieder gleichartige Theile liefern kann. Ob die ungleichartigen Theilchen, auf welche man schliesslich kommen muss, selbst noch ins Unendliche theilbar sind oder nicht, kann unentschieden bleiben. Man kennt zwar Gründe für die Ansicht, dass die sogenannten Atome nicht wirklich untheilbar und unveränderlich seien (vergl. §. 220), und die Annahme bleibt nicht ausgeschlossen, dass sie nur Theile einer continuirlichen Materie seien, die sich von anderen benachbarten Theilen durch ihren Zustand unterscheiden. Die Unwandelbarkeit der chemischen Elemente beweist auch nur, dass die von der Chemie angenommenen kleinsten Theilchen durch die uns zu Gebote stehenden Mittel nicht weiter getheilt werden können (§. 21). Nur in diesem Sinne dürfen dieselben Atome genannt werden. Die Erklärung rein chemischer Erscheinungen erfordert aber keine weitergehende Vorstellung.

106. Unter den vielen Gründen, welche für die Annahme von Atomen sprechen, stehen die Regelmässigkeiten in der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen, die Gesetze der constanten und multiplen Proportionen, oben an. Zur Erklärung dieser Gesetze wurde die atomistische Hypothese von John Dalton, dem Entdecker des Gesetzes der multiplen Proportionen (§. 65), in die Chemie eingeführt und bis heute ist noch keine andere verständliche Erklärung dafür gegeben worden.

Wie gezeigt worden ist (§. 21), führt schon die Betrachtung der stofflichen Veränderungen ohne Rücksicht auf die Gewichtsverhältnisse zur Annahme, dass jede chemische Verbindung aus kleinsten Theilchen, Molecülen, bestehe, die nicht mehr getheilt werden können, ohne ungleichartige Theilungsproducte zu liefern, — die Theilchen der Elemente, aus denen die Verbindung zusammengesetzt ist. Diese Elementartheilchen, aus welchen die Molecüle der Verbindungen sich aufbauen, sind die Atome der Chemie. Wenn man nun weiter annimmt, dass die Atome eines und desselben Elementes alle gleiches Gewicht haben, und dass alle Molecüle einer chemischen Verbindung stets dieselbe Anzahl derselben Atome enthalten, so ergeben sich alle bekannten Gesetzmässigkeiten bezüglich der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen als einfache Folgerungen der atomistischen Hypothese.

107. Wenn alle Molecüle einer chemischen Verbindung gleich zusammengesetzt sind, so stellt das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile, welches wir durch Analyse einer endlichen

Menge der Verbindung erfahren, zugleich das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile in den unendlich kleinen Molecülen dar. Das Molecül einer Verbindung denken wir uns aber stets aus derselben Anzahl derselben Arten von Atomen mit unveränderlichem Gewicht zusammengesetzt. Es muss daher auch das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile stets dasselbe sein, woher die Verbindung stammen möge, oder wie sie dargestellt sei; dasselbe hängt nur ab von dem Gewicht der betreffenden Atome und von der Anzahl derselben in dem Molecül. Das Wasser enthält also nach der atomistischen Hypothese darum stets 1 Gewthl. Wasserstoff auf 8 Gewthle. Sauerstoff, weil das Wassermolecül stets dieselbe Anzahl Wasserstoff- und Sauerstoffatome enthält (z. B. 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff) und weil diese Atome stets dasselbe Gewicht haben (weil z. B., der angenommenen Anzahl der Atome entsprechend, das Sauerstoffatom stets genau 16 mal so viel wiegt, als das Wasserstoffatom).

108. Ein Molecül einer Verbindung kann von jeder Art Atome nur eine ganze Anzahl enthalten, weil die Atome als untheilbar angesehen werden müssen. Wenn daher zwei Elemente mehrere Verbindungen mit einander bilden, so müssen darin die Bestandtheile unter einander in rationalem Verhältnisse stehen, im Verhältnisse nämlich der ganzen Anzahl von Atomen, welche von jedem Elemente vorhanden sind. Das ist das Gesetz der multiplen Proportionen. Nach der atomistischen Hypothese findet man also in dem Quecksilberoxyd doppelt so viel Sauerstoff mit derselben Menge Quecksilber verbunden als in dem Quecksilberoxydul, weil in dem Molecül des ersteren doppelt so viel Sauerstoffatome oder halb so viel Quecksilberatome enthalten sind.

109. Die Atome eines bestimmten Elementes haben in allen Verbindungen dasselbe Gewicht, nur ihre Anzahl in den Molecülen verschiedener Verbindungen kann verschieden sein. Die Zusammensetzungsverhältnisse verschiedener Verbindungen können daher nicht von einander unabhängig sein. Vielmehr muss sich die Zusammensetzung jeder chemischen Verbindung durch das Verhältniss der unveränderlichen Gewichte der Atome ihrer Bestandtheile selbst oder durch ein einfaches ganzzahliges Multiplum derselben ausdrücken lassen. Man erkennt darin das Gesetz der constanten Proportionen und ersieht zugleich die Bedeutung, welche den Verbindungsgewichten durch die atomistische Hypothese zugetheilt wird. Die richtig ausgewählten Verbindungsgewichte sind nichts anderes als die relativen Gewichte der Atome.

110. Wenn wir irgend eine Verbindung analysiren, so finden wir das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile im Molecül, d. h. das Verhältniss der Gewichte der verschiedenartigen Atome, jeweils multiplicirt mit der vorhandenen Anzahl dieser Atome. Wenn also auf irgend eine Art die Anzahl der Atome bestimmt werden kann, so ist zugleich auch das relative Gewicht der Atome selbst bekannt. Chlorwasserstoff z. B. enthält auf 1 Gewthl. Wasserstoff 35,5 Gewthle. Chlor. Diese Zahlen geben das Verhältniss der Gewichte der Wasserstoffatome zu den Chloratomen in dem Molecül des Chlorwasserstoffs an. Man hat aber Grund anzunehmen, dass dieses Molecül nur je ein Atom seiner Bestandtheile

enthält. Danach drücken jene Zahlen das Verhältniss der Gewichte eines Wasserstoffatoms und eines Chloratoms aus. Das Chloratom muss 35,5 mal so schwer sein als das Wasserstoffatom.

Verbindungsgewichte, von welchen man annehmen darf, dass sie das Gewichtsverhältniss der Elementaratome darstellen, nennt man „Atomgewichte". Unter den Atomgewichten versteht man also nicht die absoluten Gewichte der Atome, sondern nur relative Gewichte oder Verhältnisszahlen, wie die Verbindungsgewichte, aus welchen die Atomgewichte unter besonderen Voraussetzungen auszuwählen sind.

111. Wie die Verbindungsgewichte im Sinne der atomistischen Hypothese zu Atomgewichten werden, so ändert sich auch die Bedeutung der Formeln und Formelgewichte und der Reactionsgleichungen, was ebenfalls im Sprachgebrauche sich wiederspiegeln muss. Wenn die Symbole der Elemente Atomgewichte bedeuten, so kann man sich durch die Zahlencoefficienten, mit welchen dieselben in den Formeln chemischer Verbindungen behaftet sind, unmittelbar die Anzahl der Atome eines jeden Elementes in dem betreffenden Molecül dargestellt denken. Die Formeln geben in diesem Falle zugleich die atomistische Zusammensetzung der Molecüle an und werden darum als Molecularformeln bezeichnet. Die Formelgewichte repräsentiren die relativen Gewichte der Molecüle (die Summe der relativen Gewichte der Atome) und heissen deshalb Moleculargewichte. Werden die Molecularformeln in die Reactionsgleichungen eingeführt, so geben diese ein Bild des molecularen Vorgangs, indem sie unmittelbar ersehen lassen, wie die Atome vor und nach der Reaction zu Molecülen gruppirt sind. Nimmt man z. B. an, dass in der Gleichung $KOH + HCl = KCl + H_2O$ die einzelnen Symbole Atomgewichte und die Formeln Moleculargewichte bedeuten, so sagt dieselbe aus, dass bei der Einwirkung von Kalihydrat und Chlorwasserstoff je ein Molecül des einen mit einem Molecül des anderen dieser Stoffe sich umsetzen und zwar so, dass schliesslich ein Atom Kalium gegen ein Atom Wasserstoff in dem Chlorwasserstoff ausgetauscht erscheint und ein Molecül Chlorkalium neben einem Molecül Wasser gebildet wird.

112. Ein jedes Element kann nur ein Atomgewicht haben. Die atomistische Hypothese drängt also von selbst zu einer Auswahl unter den Verbindungsgewichten. Aber auch jede Verbindung kann nur eine Formel haben, welche ihre atomistische Zusammensetzung und ihr Moleculargewicht richtig darstellt. Wenn man durch Analyse z. B. findet, dass eine Verbindung 12 Gewthle. Kohlenstoff und 1 Gewthl. Wasserstoff enthält und man weiss, dass $C = 12$ und $H = 1$ die Atomgewichte dieser Elemente darstellen, so könnte die Molecularformel der Verbindung CH und ihr Moleculargewicht $= 13$ gesetzt werden. Aber ohne Rücksicht auf andere Erfahrungen wäre es ebenso gut möglich, dass die Molecularformel z. B. durch $C_2H_2 = 26$ oder durch $C_6H_6 = 78$ ausgedrückt werden müsste, denn wir können aus der Analyse allein nicht schliessen, wie viel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Molecül enthalten sind. Wir müssen aber festhalten, dass nur eine Molecularformel richtig sein kann. Die atomistische Hypothese fügt also zu der ersten Aufgabe, die

Atomgewichte zu bestimmen, noch die neue hinzu, die Moleculargewichte zu ermitteln oder die Anzahl der Atome im Molecül aufzusuchen.

Welche Mittel bieten sich nun, diese Aufgaben zu lösen? Welche Eigenschaften müssen die Atomgewichte der Elemente, die Formeln und Moleculargewichte der Verbindungen haben, und welche Eigenschaften dürfen sie nicht haben, wenn der atomistischen Hypothese genügt werden soll?

113. Als Antwort auf diese Fragen ist ein Umstand vor Allem zu erwähnen. Wenn durch die atomistische Hypothese die Gesetzmässigkeiten in der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen erklärt werden sollen, so muss jedenfalls die Annahme hinzugefügt werden, dass die Anzahl der Atome in einem Molecül niemals sehr gross sein könne. Wenn sich beliebig viele Atome eines Elementes mit einer unbegrenzten Anzahl von Atomen eines anderen Elementes zu einem Molecül verbinden könnten, so würde eine Reihe von Verbindungen entstehen, in welcher wir durch unsere genauesten Analysen nicht mehr die Gesetze der constanten und multiplen Proportionen zu erkennen vermöchten. Man würde in einer solchen Reihe keine sprungweise Aenderung der Zusammensetzung wahrnehmen können. Die Gewichtsverhältnisse würden uns stetig in einander überzugehen scheinen und liessen sich nicht mehr durch Verbindungsgewichte in einfachen Formeln darstellen. Die Thatsache, dass jene Gesetze durch die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen bisher bestätigt wurde, nöthigt uns, die Existenz von irgend welchen Ursachen vorauszusetzen, welche die Anzahl der Atome in einem Molecül beschränken (vergl. §§. 221, 222). Mit Rücksicht auf diese Voraussetzung darf aber, selbst wenn uns jene Ursachen noch unbekannt sind, in keiner Formel die Anzahl der Atome grösser angenommen werden, als aus anderen Gründen nöthig ist.

Der Grundsatz der Einfachheit der Formeln (§. 75) findet also durch die atomistische Hypothese seine theoretische Begründung. Die einfachste Molecularformel ist unter sonst gleichen Umständen die wahrscheinlichste. In der That hat schon Dalton diesen Grundsatz befolgt. Er schrieb danach z. B. die Formel des Wassers HO und viele Andere folgten ihm — in diesem Falle freilich zum grossen Schaden des Fortschritts in der theoretischen Chemie. Denn die Molecularformel muss nicht nothwendig die allereinfachste sein, und bei dem Wasser ist sie es thatsächlich nicht. Es kostete aber später heisse Kämpfe, der richtigen Molecularformel des Wassers H_2O gegenüber jener einfacheren Formel Anerkennung zu verschaffen.

114. Wie ist es nun aber möglich, über die Anzahl der Atome in einem Molecül oder über die Molecularformel und die Moleculargewichte weiteren Aufschluss zu erhalten? Wir nennen Molecüle die kleinsten gleichartigen Theilchen der Verbindungen, die bei weiterer Theilung in die ungleichartigen Elementaratome zerfallen. Zugleich sind aber die Molecüle als die kleinsten selbständigen Theilchen anzusehen, welche bei chemischen Reactionen auf einander einwirken und ihre Atome unter einander austauschen. Eine chemische Reaction, wie wir sie an endlichen

Massen vor sich gehen sehen, zerfällt nach der atomistischen Vorstellung in eine sehr grosse Zahl gleichartiger Einzelvorgänge, die sich zwischen den Molecülen abspielen. Wie viel Molecüle von jedem der reagirenden Stoffe bei einem solchen Einzelvorgang betheiligt sind, können wir nicht vorhersehen. Wir müssen jedoch wieder annehmen, dass diese Zahl nicht sehr gross sein könne, weil sich stets die Gewichtsverhältnisse bei den Reactionen durch Formelgewichte und einfache Gleichungen darstellen lassen. Aber weniger als ein Molecül kann von keiner Verbindung theilnehmen, weil eben das Molecül die kleinste Menge der Verbindung sein soll, die für sich existiren kann. Es ist auch kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass nicht wirklich einzelne Molecüle in Reaction treten, bei der einen oder anderen Umsetzung, welche die betreffende Verbindung erleiden kann. Daraus folgt, dass die kleinste Menge einer bestimmten Verbindung, welche bei irgend einer Reaction betheiligt ist, als Molecül derselben angesehen werden darf.

Diese Betrachtung lässt sich jetzt unmittelbar auf die relativen Mengen der bei einer Reaction betheiligten Stoffe, auf die Moleculargewichte, die wir suchen, übertragen. Als Moleculargewicht ist die kleinste relative Gewichtsmenge zu betrachten, die bei chemischen Vorgängen betheiligt erscheint. Da die relativen Gewichtsmengen der Stoffe, die bei einer Reaction betheiligt sind, stets durch Formelgewichte dargestellt werden können (§. 71), so erscheint nach der obigen Definition das Moleculargewicht im Allgemeinen als ein Vielfaches oder als rationaler Bruchtheil des Formelgewichtes, wie man auch die Verbindungsgewichte wählen möge. Wenn man die angenommene Formel so vervielfacht oder theilt, dass sie die beobachtete kleinste relative Menge der betreffenden Verbindung, das Moleculargewicht, darstellt, so wird die Formel mit der Molecularformel identisch, sobald man noch Atomgewichte an Stelle der willkürlichen Verbindungsgewichte eingeführt hat. Es habe sich z. B. herausgestellt, dass bei keiner Reaction weniger als 18 Gewthle. Wasser sich betheiligen. Das Moleculargewicht des Wassers ist daher $= 18$ und seine Molecularformel ist $H_2 O_2$, wenn $O = 8$, oder $H_2 O$, wenn $O = 16$ zu setzen ist.

115. Der Weg zur Bestimmung von Molecularformeln und Moleculargewichten ist damit angedeutet. Die Kenntniss der Moleculargewichte vorausgesetzt, können aber durch ganz ähnliche Schlüsse auch die Atomgewichte ermittelt werden. Wir müssen annehmen, dass das Molecül einer Verbindung von jedem der Bestandtheile eine nicht sehr grosse ganze Anzahl von Atomen enthält und zwar mindestens ein Atom, weil die Atome für uns untheilbar erscheinen sollen. Es ist kein Grund vorhanden zu vermuthen, dass nicht wirklich einzelne Atome der Elemente in der einen oder anderen ihrer Verbindungen enthalten seien. Daher dürfen wir die kleinste Menge eines Elementes, die in den Molecülen seiner Verbindungen vorkommen, als Atome ansehen. Und wieder lässt sich diese Folgerung unmittelbar auf die relativen Gewichte der Molecüle und Atome übertragen. Als Atomgewicht muss die kleinste relative Gewichtsmenge eines Elementes betrachtet werden, welche in einem Moleculargewichte seiner Verbindungen vorkommt. Da die Gewichtsmengen der Bestandtheile einer Verbindung in einem

Moleculargewicht durch Verbindungsgewichte dargestellt werden, so erscheinen die Atomgewichte nach obiger Definition als Vielfache oder rationale Bruchtheile der gerade benutzten Verbindungsgewichte. Das muss der Fall sein, weil die Atomgewichte die Eigenschaften von Verbindungsgewichten auch haben müssen. Das Moleculargewicht des Sumpfgases ist z. B. = 16 gefunden worden und die Zusammensetzung seines Molecüls würde daher durch die Formel $C_2 H_4$ auszudrücken sein, wenn C = 6 und H = 1 gesetzt wird. Aber das Moleculargewicht keiner Kohlenstoffverbindung, so viel man deren kennt, enthält weniger Kohlenstoff als das Moleculargewicht des Sumpfgases. Daher ist $2 \times 6 = 12$ als Atomgewicht des Kohlenstoffs anzusehen und die Molecularformel des Sumpfgases wird $C H_4$.

Wenn das Molecül einer Verbindung mehr als ein Atom eines Elementes enthält, so darf darin doch immer nur eine ganze Anzahl dieser Atome vorkommen. Die Moleculargewichte aller Verbindungen eines Elementes können dem entsprechend nur eine ganze Anzahl von Atomgewichten enthalten. Wenn man also die gefundenen Atomgewichte durch die üblichen Symbole bezeichnet und damit Molecularformeln schreibt, so dürfen in letzteren nur ganzzahlige Coefficienten sich zeigen. Man hat dadurch ein Mittel, zu controliren, ob man die Atomgewichte richtig bestimmt habe. Wenn C = 12 das Atomgewicht des Kohlenstoffes ist, so darf es z. B. keine Verbindung geben, deren Moleculargewicht $^5/_2$ oder $^7/_2$ mal 12 Gewthle. Kohlenstoff enthält, oder überhaupt ein ungerades Vielfaches von dem älteren Verbindungsgewichte des Kohlenstoffs C = 6.

116. Die atomistische Hypothese gestattet also wirklich Verbindungsgewichte so zu bestimmen, dass sie als Atomgewichte betrachtet werden dürfen, sie fordert aber vorausgehend die Ermittelung von Moleculargewichten, auf welche sich die Bestimmung der Atomgewichte stützen kann. Wie sich die dargelegten Grundsätze dieser Bestimmung im einzelnen Falle anwenden lassen, wird an Beispielen noch eingehend zu erläutern sein. Zuvörderst soll aber noch übersichtlich besprochen werden, wie sich die atomistische Hypothese zu den übrigen Gesichtspunkten stellt, welche sonst zur Auswahl der Verbindungsgewichte benutzt wurden, und was davon zur Bestimmung von Atomgewichten benutzt werden kann.

117. Den Atomen verschiedener Elemente müssen ohne Zweifel sehr ungleiche Eigenschaften zugeschrieben werden. Man darf daher nicht erwarten, dass sie im Allgemeinen chemisch gleichwerthig oder äquivalent sind. Die Atomgewichte sind nicht nothwendig Aequivalentgewichte. Es ist danach kein Widerspruch mit der atomistischen Hypothese, dass man für dieselben beiden Elemente verschiedene Aequivalenzverhältnisse findet, wenn man sie nach verschiedenem Maassstabe vergleicht (§. 87). Es folgt daraus nur, dass in mancher Beziehung ein Atom eines Elementes mit mehreren Atomen eines anderen Elementes äquivalent sein könne. Diese Folgerung ist von grösster Wichtigkeit für die theoretischen Vorstellungen über die Constitution der Molecüle. Darauf wird weiter unten ausführlich zurückzukommen sein (§. 241).

Wenn aber zwei Verbindungen sehr ähnlichen Charakter haben, namentlich wenn sie isomorph sind, und wenn sie sich nur dadurch unterscheiden, dass eine bestimmte Function von zwei verschiedenen ähnlichen

Elementen übernommen ist, so darf man wohl als Ursache der Aehnlichkeit in den Eigenschaften analoge atomistische Zusammensetzung des Molecüls vermuthen. Man darf annehmen, dass in solchen Fällen die verschiedenen Elemente Atom für Atom dieselbe Stelle ausfüllen und also die Atomgewichte äquivalent sind. In diesen Fällen kann man demnach wahrscheinliche Werthe der Atomgewichte erhalten, indem man Aequivalentgewichte aufsucht. Man macht von diesem Hülfsmittel in der That ausgedehnten Gebrauch, besonders um anderweitig erhaltene Werthe zu controliren (§§. 188 bis 191).

118. Durch das Dulong-Petit'sche Gesetz werden gewisse Werthe der Verbindungsgewichte, die mit der specifischen Wärme gleich grosse Producte geben (§.95), vor anderen ausgezeichnet, und es liegt nahe, diese Werthe als Atomgewichte anzusehen. Die Producte aus den Atomgewichten in die specifischen Wärmen würden unter dieser Voraussetzung diejenigen Wärmemengen angeben, welche erforderlich sind, um je ein Atomgewicht der Elemente um einen Grad zu erwärmen, oder wie man sich auch ausdrücken kann, die relativen Wärmemengen, welche zur Erwärmung je eines Atoms um einen Grad nöthig sind. Man nennt demgemäss jene Producte Atomwärmen. Das Dulong-Petit'sche Gesetz, wenn es für die Atomgewichte gilt, würde demnach aussagen, dass die Atome aller Elemente gleich viel Wärme erfordern, um ihre Temperatur um gleich viel zu erhöhen. Das Gesetz erhielte durch die atomistische Hypothese eine sehr einfache Bedeutung. Man kann nun zwar heute noch nicht sagen, warum die Atomwärmen gleich gross sein sollen und ob sie nothwendig gleich sein müssen. Man kann darum auch noch nicht mit Sicherheit behaupten, dass es wirklich Atomgewichte sind, welche das Dulong-Petit'sche Gesetz befriedigen. Allein immerhin ist eine solche merkwürdige Eigenschaft wahrscheinlicher für die Atomgewichte als für andere Werthe der Verbindungsgewichte. Man betrachtet es daher als eine willkommene Bestätigung der auf anderen Wegen ermittelten Atomgewichte, wenn sie dem Dulong-Petit'schen Gesetze genügen (§. 185), und benutzt dieses Gesetz auch für sich allein zur Atomgewichtsbestimmung, wo andere Hülfsmittel fehlen (§. 186). Man darf aber nicht vergessen, dass dieses rein empirische Gesetz möglicherweise Ausnahmen erleidet, die irre führen können.

119. Auch das Gay-Lussac'sche Gesetz der Gasvolume ist durch die atomistische Hypothese einfach zu deuten. Der Versuch, dieses Gesetz zur Atomgewichtsbestimmung zu verwerthen, stösst jedoch auf grössere Schwierigkeiten. Die Verbindungsgewichte der Elemente im Gaszustande besitzen nach jenem Gesetze Volume, welche unter einander in einfachen rationalen Verhältnissen stehen (wenn sie unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur gemessen werden, wie im Folgenden immer stillschweigend vorausgesetzt werden soll). Dasselbe muss auch für die Atomgewichte gelten, die ja auch Verbindungsgewichte sind. Die Atomgewichte stellen aber die relativen Gewichte der Elementaratome dar oder was dasselbe sagt, sie bedeuten Gewichtsmengen, welche gleichviel Atome enthalten. Das Gay-Lussac'sche Gesetz sagt also, dass die Räume, welche durch dieselbe Anzahl von Atomen verschiedener Elemente im Gaszustande erfüllt werden, unter einander in einfachem rationalem Verhältnisse stehen.

Von vielen Chemikern, vor allen von Berzelius, wurde nun lange Zeit angenommen, dass jene Räume für die wahren Atomgewichte bei allen Elementen gleich gross seien. Allein mit dieser Annahme geräth man in schwer lösbare Widersprüche, wie sich aus dem Gesagten bereits ergiebt (§. 102). Wollte man als Atomgewichte diejenigen Gewichtsmengen nehmen, welche im Gaszustande gleichen Raum erfüllen, so würde z. B. den vielfachen Analogien zwischen Stickstoff, Phosphor und Arsen keine Rechnung getragen, für Jod und für Quecksilber wären die Atomwärmen im festen Zustande nicht mehr gleich gross wie für andere Elemente, für Schwefel und für Jod würde man bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Atomgewichte finden. Diese Annahme lässt sich daher mit anderen Principien der Atomgewichtsbestimmung kaum vereinigen; sie führt in der That, wie sich zeigen wird, zu irrigen Resultaten.

120. Die Form, in welcher das Gay-Lussac'sche Gesetz zur Atomgewichtsbestimmung verwerthet werden kann, ist schon angedeutet worden. Es müssen nach jenem Gesetze auch bei zusammengesetzten Stoffen die Räume, welche von je einem Formelgewicht im Gaszustande unter gleichen Umständen erfüllt werden, in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen (§. 94), und man kann die Formelgewichte so wählen, dass die Volume derselben gleich gross sind. Macht man nun hier die Annahme, dass diese Gleichheit bestehe, wenn die Formelgewichte Moleculargewichte bedeuten, so heisst dies nichts Anderes, als dass jene gleich grossen Räume gleich viel Molecüle enthalten. Man hat damit ein neues Mittel an der Hand, die Moleculargewichte zu bestimmen, vorausgesetzt, dass die kleinsten chemisch wirksamen Mengen, die wir als Molecüle bezeichnen, identisch sind mit den Gasmolecülen, für welche jene Annahme gemacht ist.

121. Es wird gezeigt werden (§. 157 ff.), dass die Erfahrung der Annahme nicht widerspricht, es seien die von je einem Moleculargewicht chemischer Verbindungen im Gaszustande erfüllten Räume gleich gross. Aber auch die Raumerfüllung der Elemente lässt sich mit dieser Fassung des Gay-Lussac'schen Gesetzes in Einklang bringen, wenn man nur die Vorstellung zulässt, dass deren Molecüle nicht nothwendig mit den Atomen identisch sein müssen, sondern aus mehreren gleichartigen Atomen zusammengesetzt sein können. Es wird dann verständlich, dass die Gewichte gleicher Gasvolume nicht nothwendig im Verhältniss der Atomgewichte stehen müssen, obgleich dieselben gleich viele Molecüle enthalten, und dass jenes Verhältniss mit der Temperatur wechseln kann, indem die Molecüle sich spalten in einfachere Atomgruppen oder in einzelne Atome (§. 167 ff.).

122. Das Verdienst, das Gay-Lussac'sche Gesetz zuerst in der angedeuteten Weise mit der atomistischen Hypothese vereinigt und in so einfache Fassung gebracht zu haben, gebührt Amadeo Avogadro. Der Satz, dass die Moleculargewichte aller Stoffe im Gaszustande unter vergleichbaren Umständen gleich grosse Räume erfüllen, wird daher gewöhnlich als Avogadro'sches Gesetz bezeichnet.

Dieses Gesetz stützt sich nicht nur auf eine grosse Anzahl directer Beobachtungen; die Gültigkeit desselben ist auch nach den sonstigen

Eigenschaften der Gase aus theoretischen Gründen sehr wahrscheinlich. Es steht in innigem Zusammenhange mit den anderen Gesetzmässigkeiten, welche hinsichtlich der Raumerfüllung im Gaszustande bekannt sind. Die Thatsache, dass alle Gase ihr Volum im umgekehrten Verhältniss des Druckes ändern und alle durch gleiche Temperaturerhöhung um gleich viel ausgedehnt werden, lässt sich kaum verstehen, wenn man nicht annimmt, dass gleiche Volume bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gleich viele Molecüle enthalten. Die einzige andere mit der Erfahrung verträgliche Annahme, dass die Anzahl der Molecüle in gleichen Räumen nur in einfachen Verhältnissen stehen, die an sich schon weniger einleuchtend ist, würde die Gleichförmigkeit der Volumänderung ganz unverständlich erscheinen lassen. In der That hat man durch theoretische Betrachtungen über das Wesen des Gaszustandes, die unten (§. 505) etwas näher darzulegen sein werden, gleichzeitig das Avogadro'sche Gesetz, die Gesetze der Volumänderung und noch andere allgemeine Eigenschaften der Gase in sehr vollständiger Weise ableiten und erklären können.

Dem Avogadro'schen Gesetze kommt daher eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit zu und dasselbe kann heute als das sicherste und bequemste Hülfsmittel zur Bestimmung der Moleculargewichte betrachtet werden.

123. In den vorhergehenden Paragraphen wurde übersichtlich gezeigt, welche Bedeutung die atomistische Hypothese den empirisch festgestellten stöchiometrischen Gesetzen unterlegt und welche Mittel dieselbe bietet, um diesen Gesetzen zusammenhängenden Ausdruck zu verleihen. Im Folgenden wird näher zu untersuchen sein, ob diese Mittel wirklich zu dem angestrebten Ziele führen, ein consequentes einheitliches System von Verbindungsgewichten festzustellen. Es wird sich zeigen, dass dies gelingt. Die atomistische Hypothese vereinigt in bemerkenswerther Weise die scheinbar widerstrebenden Gesichtspunkte zu vollkommener Harmonie. Solches leistet aber jene Hypothese nicht nur hinsichtlich der stöchiometrischen Gesetze, sondern auch auf vielen anderen Gebieten der Chemie und der Physik. Die atomistische Hypothese ist darum unentbehrlich geworden und hat sich in der Chemie völlig eingebürgert sammt vielen Begriffen und Benennungen, die ihr entstammen. Von Atomen und Molecülen wird auch im Folgenden oft und viel die Rede sein. Das ganze Streben der theoretischen Chemie geht dahin, alle Eigenschaften der Stoffe auf die Zusammensetzung ihrer Molecüle und auf die Eigenschaften der Atome zurückzuführen. Dieses Streben ist vollkommen berechtigt und es ist Aussicht vorhanden, dass daraus mit der Zeit eine einheitliche Theorie der chemischen Erscheinungen erwächst, die heute noch fehlt. Man darf aber dabei nicht vergessen, dass die Grundlage eine hypothetische ist. Wenn auch die Existenz von Atomen gegenwärtig sehr wahrscheinlich ist, so ist und bleibt doch Alles, was wir über die Eigenschaften der Atome und Molecüle aussagen können, auf indirecten Wegen erschlossen.

124. Die erste Eigenschaft der Atome, die ermittelt werden soll, ist das relative Gewicht derselben. Es gilt diejenigen Verbindungsgewichte auszuwählen, welche als Atomgewichte betrachtet werden dürfen,

und welche die Formelgewichte zu Moleculargewichten machen. Nach der Definition, welche aus der atomistischen Hypothese hergeleitet wurde, setzt die Bestimmung des Atomgewichtes eines Elementes die Kenntniss der Moleculargewichte seiner Verbindungen voraus (§. 115). Die Ermittelung der Moleculargewichte muss uns daher zuerst eingehend beschäftigen. Zwei Methoden führen dazu: 1) die Vergleichung der Gewichtsmengen, welche bei chemischen Reactionen betheiligt sind, nach der Definition des §. 114, und 2) die Vergleichung der Gewichte gleicher Volume im Gaszustande nach dem Avogadro'schen Gesetze. Nachdem diese beiden Methoden an sich näher erläutert worden sind, wird an der Uebereinstimmung der Resultate das Vertrauen abzuschätzen sein, welches die erlangten Moleculargewichte verdienen, und wo etwa keine Uebereinstimmung besteht, wird die Ursache der Ausnahme aufzusuchen sein. Danach können auch die Atomgewichte bestimmt werden. Das sind die Aufgaben der nächstfolgenden Capitel.

Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege.

125. Die Bestimmung der Moleculargewichte auf chemischem Wege ist geschichtlich einerseits aufs Engste verwachsen mit der Bestimmung der Atomgewichte, und andererseits hängt sie mit den Untersuchungen über die Constitution der chemischen Verbindungen so innig zusammen, dass sehr häufig dieselben Beobachtungen und Betrachtungen für jeden dieser Gegenstände gleich wichtig und entscheidend waren. Es ist daher kaum möglich, die chemische Methode der Moleculargewichtsbestimmung darzulegen, ohne vielfach auf später zu behandelnde Gegenstände Bezug zu nehmen. Aber dennoch muss das Wichtigste hier zusammengestellt werden, um klar zu machen, nach welchen Grundsätzen zu verfahren und welche Sicherheit der Resultate zu erreichen ist. Heute wird zwar stets in letzter Instanz und häufig allein das Avogadro'sche Gesetz zur Entscheidung über Moleculargewichte angerufen. Allein dieses Gesetz hätte sicher nicht die allgemeine Anerkennung unter den Chemikern gefunden, die es heute mit Recht geniesst, wenn nicht für eine grosse Anzahl flüchtiger Verbindungen das Moleculargewicht auch auf chemischem Wege hätte festgestellt werden können. Denn für viele solche Verbindungen war das früher angenommene Formelgewicht nicht mit jenem Gesetze im Einklang. Es kann nicht bestritten werden, und es entspricht auch allein den Grundregeln der Naturforschung, dass zuerst an vielen Beispielen die Uebereinstimmung der auf chemischem Wege bestimmten Moleculargewichte mit den Gewichten gleicher Gasvolume nachgewiesen werden musste, ehe man von dem Avogadro'schen Gesetze zur Moleculargewichtsbestimmung allgemeineren Gebrauch machen konnte.

126. Das Moleculargewicht ist nach §. 114 die kleinste relative Menge einer chemischen Verbindung, welche bei chemischen Reactionen sich betheiligt. Das Moleculargewicht würde nach dieser Definition sicher gefunden werden können, wenn man voraussetzen könnte, dass unter den betrachteten Reactionen mindestens eine ist, bei welcher nur je ein Molecül der betreffenden Verbindung an den molecularen Einzelvorgängen theilnimmt. Da wir aber die Richtigkeit dieser Voraussetzung nicht direct controliren können, so bleibt immer die Möglichkeit, dass das Moleculargewicht zu gross angenommen wurde. Die chemische Untersuchung ergiebt also zunächst nur ein Formel-

gewicht, welches nicht kleiner sein kann, als das Moleculargewicht.

Das Moleculargewicht muss aber stets möglichst klein angenommen werden. Denn da die Anzahl der Atome in einem Molecül beschränkenden Bedingungen unterliegt (§. 113), so erscheint die einfachste Molecularformel mit dem kleinsten Moleculargewichte als die wahrscheinlichste, so lange nicht bestimmte Thatsachen dagegen sprechen. Das kleinste Formelgewicht, welches die chemische Untersuchung zulässt, ist daher zugleich, unter sonst gleichen Umständen, der wahrscheinlichste Werth des Moleculargewichtes.

127. Das Moleculargewicht muss im Allgemeinen stets ein rationales Vielfaches von dem Gewichte der Formel sein, welche durch ein beliebiges System von Verbindungsgewichten die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung ausdrückt (§. 114). Da nun die chemischen Formeln stets so einfach geschrieben wurden, als nach anderen Rücksichten möglich war, und da auch die gebräuchlichen Verbindungsgewichte diesem Grundsatze gemäss bestimmt wurden (§. 75), so darf man erwarten, dass die Formelgewichte in der Regel nicht grösser seien als die wahren Moleculargewichte. Die weiter unten anzuführenden Beispiele aus der Geschichte der Moleculargewichtsbestimmungen werden dies bestätigen. Die Formelgewichte, welche den einfachsten Formeln entsprechen, sind daher auch als Minimalwerthe des Moleculargewichtes zu betrachten, auf welche die weitere Untersuchung sich stützen kann.

128. Wären in einer solchen einfachsten Formel, deren Zahlencoefficienten eine Theilung nicht mehr zulassen, die benutzten Verbindungsgewichte schon Atomgewichte, so könnte man sicher sein, dass die Formel nicht grösser sei als die wahre Molecularformel, weil in letzterer keinenfalls Bruchtheile von Atomgewichten vorkommen dürfen. Die Atomgewichte sollen aber erst aus den Moleculargewichten erschlossen werden und dürfen daher bei Bestimmung des Moleculargewichts im Allgemeinen nicht als bekannt vorausgesetzt werden. Allein für ein Element, für den Wasserstoff nämlich, kennt man das Atomgewicht im Voraus, da dasselbe als Einheit willkürlich festgesetzt wird. Für alle Wasserstoffverbindungen kann man daher mit voller Sicherheit Formeln angeben, die nicht grösser sein können als die wahren Molecularformeln. Dies gilt besonders für solche Formeln, die nur ein Atomgewicht Wasserstoff enthalten, z. B. HCl für Chlorwasserstoff, HO für Wasser, oder auch NH für Ammoniak und CH für Sumpfgas etc. Für alle solche Verbindungen beschränkt sich also die weitere Untersuchung auf die Frage, ob und wie viel mal die Molecularformel grösser sei als die einfachste Formel.

Wenn einmal von weiteren Elementen die Atomgewichte festgestellt sind, so kann man von derselben Schlussfolgerung auch bei deren Verbindungen Gebrauch machen. Das geschieht in der That häufig, wo andere Anhaltspunkte noch nicht gegeben sind. Man sucht diejenige Formel auf, welche die empirische Zusammensetzung einer Verbindung in einfachster Weise darstellt, so dass von keinem darin enthaltenen Elemente mit bekanntem Atomgewichte ein Bruchtheil dieses Atomgewichtes, aber

auch kein Vielfaches desselben vorkommt, welches grösser als nothwendig wäre. Diese Formel ist dann als die kleinste zulässige zugleich die wahrscheinlichste Molecularformel, so lange andere Rücksichten nicht in Betracht kommen. Für viele Verbindungen, namentlich der anorganischen Chemie, hat man bis jetzt überhaupt keine anderen Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Moleculargewichtes.

129. Die Einfachheit einer Formel war indess schon früher, als man an Moleculargewichte im heutigen Sinne noch nicht dachte, nicht allein maassgebend. Die Zusammensetzung der Essigsäure z. B. würde mit den Verbindungsgewichten $H = 1$, $O = 8$ und $C = 6$ durch die Formel CHO am einfachsten ausgedrückt. Trotzdem hat man diese Verbindung stets durch die viermal grössere Formel $C_4H_4O_4$ dargestellt, und was zu dieser Formel geführt hat, ist einer der Gründe, die uns auch heute noch bestimmen, das Moleculargewicht der Essigsäure so gross zu nehmen, als dieser Formel entspricht.

Wenn man ein beliebiges Salz der Essigsäure analysirt, so findet man darin nur noch $^3/_4$ der Wasserstoffmenge, welche in der freien Säure mit der gleichen Menge Kohlenstoff und Sauerstoff verbunden war. An Stelle des fehlenden Wasserstoffs ist eine äquivalente Menge Metall getreten, z. B. Silber im Silberacetat oder Natrium im Natriumacetat. Durch Natrium kann man direct den Wasserstoff aus der Essigsäure verdrängen, so dass derselbe im freien Zustande wahrnehmbar wird und das Natriumsalz entsteht. — Um dieser Beziehung des Salzes zur freien Säure willen schrieb man seit lange die Formel der Säure $C_4H_4O_4$ und die des Salzes $C_4H_3NaO_4$. Denn durch diese Formel ist ausgedrückt, dass $^1/_4$ des Wasserstoffs in der Säure vertreten werden kann und in dem Salze vertreten ist. Die einfachere Formel CHO würde jene Beziehung nur anzudeuten gestatten, wenn man Bruchtheile von Verbindungsgewichten zuliesse.

Dieselbe Betrachtung entscheidet aber noch zwingender über die Molecularformel, welche die atomistische Zusammensetzung des Essigsäuremolecüls angeben soll. In diesem Molecüle kann nach der Beobachtung über die Salzbildung ein Viertel des Wasserstoffs durch Natrium verdrängt werden. Dasselbe muss daher jedenfalls mehr als ein Atom Wasserstoff enthalten, denn sonst könnte nur aller Wasserstoff, das ganze Atom, oder gar nichts ersetzt werden. Die einfachste Formel CHO entspricht dieser Bedingung nicht. Die Molecularformel muss grösser sein und zwar mindestens viermal so gross, damit die Anzahl der Wasserstoffatome durch vier theilbar ist. Die wahrscheinlichste Molecularformel der Essigsäure ist daher $C_4H_4O_4$ oder mit neuen Verbindungsgewichten $C_2H_4O_2$, und ihr Moleculargewicht ist gleich 60, so lange andere Gründe nicht grössere Werthe erfordern. Denn diese Formel stellt die kleinste relative Menge dar, welche bei der Salzbildung betheiligt angenommen werden kann.

In derselben Weise giebt die Vergleichung der Salze mit den entsprechenden Säuren meistens Aufschluss, wie gross der letzteren Moleculargewicht mindestens sein muss. Die Milchsäure hat z. B. dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Essigsäure, und die einfachste Formel für dieselbe wäre daher mit alten Verbindungsgewichten auch CHO. Aber in den Salzen der Milchsäure ist noch $^5/_6$ der Wasserstoffmenge ent-

halten, welche in der freien Säure mit der gleichen Menge Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden war, und $^1/_6$ des Wasserstoffs ist durch Metall vertreten. Die Formel der Milchsäure muss daher mindestens $C_6H_6O_6$, oder mit neuen Verbindungsgewichten $C_3H_6O_3$ geschrieben werden. — Die Buttersäure würde ihrer Zusammensetzung nach am einfachsten durch die Formel C_2H_4O mit neuen Verbindungsgewichten dargestellt. Um aber die Thatsache zu berücksichtigen, dass in ihrem Molecüle $^1/_8$ des Wasserstoffs durch Metall vertreten werden kann und in ihren Salzen ersetzt ist, muss die Molecularformel mindestens $C_4H_8O_2$ sein, etc.

130. Es ist indessen zu beachten, dass bei der Bildung eines Salzes aus einer Säure manchmal mehrere Atome Wasserstoff gleichzeitig durch Metall ersetzt werden können. Vergleicht man z. B. die Zusammensetzung der Citronensäure mit derjenigen ihrer neutralen Salze, so findet man, dass in letzteren $^3/_8$ des Wasserstoffs der freien Säure durch Metall, z. B. durch Natrium ersetzt sind. Daraus folgt, das in dem Molecüle der Citronensäure mindestens 8 Wasserstoffatome enthalten sein müssen, von welchen in dem Salze 3 durch Metall ersetzt sind. Die Molecularformeln der Citronensäure und ihres neutralen Natriumsalzes müssen daher, der analytisch ermittelten Zusammensetzung gemäss, mindestens $C_6H_8O_7$ und $C_6H_5Na_3O_7$ geschrieben werden. — Man nennt solche Säuren, in deren Molecül mehr als ein Wasserstoffatom durch Metall vertreten werden kann, mehrbasische Säuren. Die Citronensäure ist nach obiger Formel eine dreibasische Säure. Ihre Formel wird dadurch bestätigt, dass sie, wie die meisten mehrbasischen Säuren, sogenannte saure Salze bilden kann, in welchen nur $^1/_8$ oder $^2/_8$ des Wasserstoffs durch Metall ersetzt ist, z. B. $C_6H_7NaO_7$ und $C_6H_6Na_2O_7$.

Nicht immer ergiebt sich jedoch bei mehrbasischen Säuren aus der Analyse der neutralen Salze allein schon die wahrscheinlichste Molecularformel, weil man nicht immer aus dem Verhältniss des Wasserstoffs in Säure und Salz erkennen kann, ob mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig vertreten werden oder nicht. Die Zusammensetzung der Weinsäure z. B. und ihres neutralen Natriumsalzes könnte durch die Formeln $C_2H_3O_3$ und $C_2H_2NaO_3$ ausgedrückt werden. Danach wäre die Säure einbasisch und enthielte 3 Wasserstoffatome im Molecül. Allein die Existenz von sauren Salzen und andere Eigenschaften deuten darauf hin, dass die Weinsäure zweibasisch ist und dass ihre Molecularformel folglich mindestens 6 Atome Wasserstoff enthält, von welchen in dem neutralen Natriumsalze zwei durch Metall ersetzt sind, gemäss den Formeln $C_4H_6O_6$ und $C_4H_4Na_2O_6$. Diese Ansicht wird bestätigt durch die Existenz neutraler Salze, die gleichzeitig Natrium und Kalium enthalten, entsprechend der Formel $C_4H_4NaKO_6$. — Die Frage nach dem Moleculargewicht der Säuren hängt, wie man an dem Beispiel der Weinsäure sieht, aufs Engste mit der anderen Frage zusammen, ob die betreffende Säure einbasisch oder mehrbasisch sei. Manche Gesichtspunkte, nach welchen man jetzt die Wahrscheinlichkeit einer Molecularformel beurtheilt, sind in den langen Kämpfen um die mehrbasischen Säuren gewonnen worden, von welchen die Geschichte der Chemie erzählt.

131. Wie die Salzbildung, so können auch viele andere sogenannte Substitutionsvorgänge zur Moleculargewichtsbestimmung verwerthet

werden. Jedes unendlich kleine Molecül einer Verbindung erleidet bei solchen Vorgängen dieselbe Veränderung seiner Zusammensetzung, die wir an einer endlichen Menge der Verbindung beobachten. Wenn wir aber wissen, dass $1/n$ eines Bestandtheils in einem Molecül durch einen anderen Bestandtheil ersetzt werden kann, während die Zusammensetzung desselben im Uebrigen ungeändert bleibt, so folgt mit Nothwendigkeit, dass das Molecül eine durch n theilbare Anzahl, also mindestens n Atome des fraglichen Bestandtheils enthalten muss, da Bruchtheile eines Atoms nicht herausgenommen werden können. Die relativ kleinste Menge der Verbindung, die bei dem betreffenden Vorgange betheiligt angenommen werden kann, enthält n Atomgewichte jenes Bestandtheils, und in der Molecularformel der Verbindung muss das Symbol des Elementes mit einem Coefficienten behaftet sein, der gleich n oder jedenfalls durch n theilbar ist.

Es ist klar, dass dieser Schluss auch gilt, wenn das durch sein Symbol bezeichnete Atomgewicht des substituirten Elementes noch unbekannt ist. Doch kann man in diesem Falle nicht weiter auf das Moleculargewicht schliessen. Aus der Essigsäure kann z. B. eine Verbindung hergestellt werden, die Thiacetsäure, welche, bei sonst gleicher Zusammensetzung und auch ähnlichen Eigenschaften, anstatt einer Hälfte des Sauerstoffs Schwefel enthält. Diese Thatsache beweist unzweifelhaft, dass in dem Molecül der Essigsäure mindestens zwei Atome Sauerstoff enthalten sein müssen. In der Molecularformel muss daher $2O$ oder ein Vielfaches davon vorkommen. Setzt man $O = 16$ und $C = 12$, so kann diese Formel nicht kleiner sein als $C_2H_4O_2 = 60$. Setzt man aber $O = 8$, so genügt auch die Formel $C_2H_2O_2 = 30$ jener Bedingung und andere Werthe für O könnten noch andere Formeln ermöglichen. Ein bestimmter Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Moleculargewichtes ergiebt sich also nicht, so lange das Atomgewicht des Sauerstoffs unbekannt ist.

Wenn aber das Atomgewicht des vertretenen Elementes bekannt ist, wie bei dem Wasserstoff (und im Laufe der Untersuchung auch bei anderen Elementen), so ist durch die Anzahl n dieser Atomgewichte in einer Molecularformel zugleich der Werth des Moleculargewichtes gegeben, da man nach der empirisch bekannten Zusammensetzung der Verbindung berechnen kann, wie viel von den übrigen Bestandtheilen mit jenen n Atomgewichten verbunden sind.

Durch Substitutionserscheinungen kann man nur erfahren, wie viel Atome eines Bestandtheiles mindestens vorhanden sind, da möglicherweise gleichzeitig mehrere Atome vertreten werden können (wie das Beispiel der mehrbasischen Säuren beweist) und da man nicht bestimmen kann, wie viel Atome im einzelnen Falle wirklich vertreten werden. Für das Moleculargewicht findet man deshalb auch immer nur eine Minimalgrenze, wie bei allen chemischen Untersuchungsmethoden. Allein dieser kleinste zulässige Werth des Moleculargewichtes, der an sich schon der wahrscheinlichste ist (§. 126), kann noch erheblich grössere Wahrscheinlichkeit erlangen durch mehrfache Beobachtungen bezüglich derselben Verbindung. Denn wir müssen nach der heutigen Auffassung der atomistischen Hypothese als ein Atom die kleinste Menge ansehen, welche in einem Molecül beobachtet wird und nach unserer Erfahrung durch

chemische Vorgänge untheilbar ist. Wenn daher die Erfahrung durch eine Reihe verschiedenartigster Substitutionsvorgänge lehrt, dass die gesammte Menge eines Bestandtheiles in einem Molecül durch *n* theilbar ist und kein solcher Vorgang eine weitere Theilbarkeit anzeigt, so muss man *n* als die wirkliche Anzahl der Atome anerkennen, mit einer Wahrscheinlichkeit, die um so grösser ist, je mannigfaltiger die Versuche waren, den kleinsten vertretbaren Bruchtheil aufzufinden. Es ist in diesem Zusammenhange von grösster Wichtigkeit gewesen, dass man nicht nur Austausch von Elementen gegen Elemente, sondern auch von Elementen gegen zusammengesetzte Bestandtheile (Radicale), von Atomen gegen Atomgruppen, kennen gelernt hat. Namentlich auf dem Gebiete der organischen Chemie wurden Substitutionsvorgänge sehr mannigfaltiger Art häufig beobachtet und dort hat man fast ausschliesslich die Moleculargewichtsbestimmungen gewonnen, welche sicher genug waren, um dem Avogadro'schen Gesetze zur Anerkennung zu verhelfen.

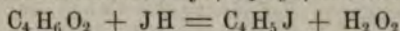
132. Von hervorragender Wichtigkeit für die Moleculargewichtsbestimmung ist die Substitution von Wasserstoff durch die Halogene, welche sehr vielfach bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf Kohlenstoffverbindungen beobachtet wird. Für die Essigsäure war dies schon oben bei der Aufsuchung von Aequivalentgewichten (§. 78) zu erwähnen. Bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure entstehen Säuren von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Essigsäure, welche je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des Chlors nur noch $^3/_4$, $^1/_2$ oder $^1/_4$ der Wasserstoffmenge der gewöhnlichen Essigsäure enthalten, bei gleich viel Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Zusammensetzung dieser „gechlorten" Essigsäuren führt also zu demselben Schluss, wie die Zusammensetzung der Salze, dass nämlich das Molecül der Essigsäure mindestens 4 Atome Wasserstoff enthalten müsse und ihre Molecularformel mindestens $C_2H_4O_2$ sei. — Wenn Chlor auf Sumpfgas einwirkt, so wird je nach Umständen $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$ oder sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Die Molecularformel des Sumpfgases muss daher die Möglichkeit anzeigen, dass solche Bruchtheile vertreten werden können. Dies ist aber schon in der einfachsten Formel, welche der analytisch ermittelten Zusammensetzung des Sumpfgases entspricht, $CH_4 = 16$, der Fall, da dieselbe 4 Atome Wasserstoff im Molecül angiebt. Dieselbe kann daher als wahrscheinliche Molecularformel betrachtet werden, so lange nicht andere Gründe dagegen sprechen. — Die Molecularformel des Methyläthers kann nicht kleiner sein als $C_2H_6O = 46$, da man Chlorsubstitutionsproducte kennt, welche mindestens 6 Atome Wasserstoff in einem Molecül anzeigen, nämlich C_2H_5ClO, $C_2H_4Cl_2O$, $C_2H_2Cl_4O$, die bei der Einwirkung von Chlor auf den Aether der Bildung des Perchlormethyläthers, C_2Cl_6O, vorangehen. — Die Molecularformel des Diphenyls muss mindestens $C_{12}H_{10}$ sein, weil daraus eine Bromverbindung entsteht von der Zusammensetzung $C_{12}H_9Br$, u. s. w.

133. Als ein Beispiel der Vertretung durch zusammengesetzte Bestandtheile, welche ganz dieselben Schlüsse gestattet, sei angeführt, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kohlenstoffverbindungen sehr häufig Wasserstoff durch das Radical der Salpetersäure, die sogenannte Nitrogruppe (NO_2), ersetzt wird. Aus Benzol z. B. entsteht dadurch eine Verbindung, die nur noch $^5/_6$ der Wasserstoffmenge enthält, welche im

Benzol mit der gleichen Menge Kohlenstoff verbunden war. Die Molecularformel des Benzols muss daher mit Rücksicht auf die bekannte Zusammensetzung mindestens C_6H_6, und diejenige des Nitrobenzols $C_6H_5(NO_2)$ sein.

In diesem und den anderen vorher angeführten Beispielen lässt sich unschwer erkennen, dass die eine der verglichenen Verbindungen durch Substitution aus der anderen hervorgegangen ist. In anderen Fällen dagegen hat man erst durch eingehende Untersuchung der chemischen Eigenschaften gelernt, zwei Verbindungen als Substitutionsproducte von einander aufzufassen und daraus Schlüsse auf deren Moleculargewicht zu ziehen.

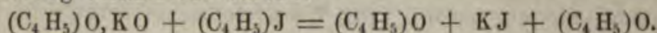
134. Ein lehrreiches Beispiel dieser Art aus der Geschichte der Moleculargewichtsbestimmungen bieten die Untersuchungen über die Beziehung zwischen Aether und Alkohol. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen oder Aethylalkohols wird mit den sogenannten Aequivalentgewichten ($C = 6$, $O = 8$) am einfachsten durch die Formel C_2H_3O dargestellt. Aber viele Reactionen setzen es ausser Zweifel, dass die Molecularformel mindestens noch einmal so gross $= C_4H_6O_2$ sein muss. Es wird z. B. durch Einwirkung von metallischem Kalium $^1/_6$ des Wasserstoffs verdrängt und es entsteht Kaliumalkoholat, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_4H_5KO_2$ wiedergegeben wird. Mit Jodwasserstoff erleidet der Alkohol ebenfalls eine Umsetzung, bei welcher $^1/_6$ des Wasserstoffs mitsammt dem Sauerstoff herausgenommen und durch Jod ersetzt wird. Es entsteht Jodäthyl, C_4H_5J, wie durch die Gleichung



$$C_4H_6O_2 + JH = C_4H_5J + H_2O_2$$

veranschaulicht werden kann. Die Molecularformel des Aethylalkohols ist darum mit grosser Wahrscheinlichkeit $C_4H_6O_2$ (oder mit den heutigen Verbindungsgewichten C_2H_6O) und jedenfalls nicht kleiner. — Die Zusammensetzung des Aethyläthers, der aus Aethylalkohol durch verschiedene Reactionen entstehen kann, wird mit $C = 6$ und $O = 8$ am einfachsten durch die Formel C_4H_5O ausgedrückt. Diese Formel enthält ein Formelgewicht Wasser ($HO = 9$) weniger als die obige Formel des Alkohols. Der Alkohol erschien danach als eine Verbindung des Aethers mit Wasser, als ein Hydrat, und ist auch lange Zeit so aufgefasst worden. Man drückte die Beziehung beider Verbindungen dadurch aus, dass man darin denselben zusammengesetzten Bestandtheil, dasselbe Radical Aethyl, C_4H_5, annahm, im Aether mit Sauerstoff verbunden zu Aethyloxyd, $(C_4H_5)O$, und im Alkohol mit Sauerstoff und Wasser zu Aethyloxydhydrat, $(C_4H_5)O, HO$. Das zusammengesetzte Radical Aethyl spielte in diesen Verbindungen dieselbe Rolle, wie z. B. das Kalium nach früherer Auffassung in dem wasserfreien Kaliumoxyd, KO, und im Kalihydrat, KO, HO. Das Jodäthyl, $(C_4H_5)J$, entsprach dem Jodkalium KJ, und das Kaliumalkoholat konnte als Verbindung von Aethyloxyd mit Kaliumoxyd (statt Wasser), als $(C_4H_5)O, KO$, angesehen werden.

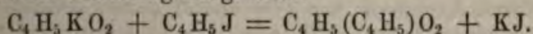
Diese Auffassung der Beziehung des Alkohols zum Aether wurde aber bei näherer Untersuchung der Processe, welche die eine Verbindung aus der anderen entstehen lassen, unhaltbar. Aether entsteht u. a., wenn man die beiden oben erwähnten Derivate des Alkohols, Kaliumalkoholat und Jodäthyl, auf einander einwirken lässt. Die Reaction kann durch die Gleichung versinnlicht werden:



$$(C_4H_5)O, KO + (C_4H_5)J = (C_4H_5)O + KJ + (C_4H_5)O.$$

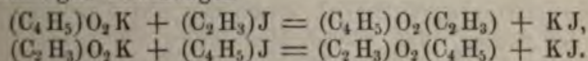
Das Aethyl aus den beiden reagirenden Verbindungen geht in Aethyloxyd über und ausserdem entsteht nichts als Jodkalium. Warum hierbei gleichzeitig *zwei* Formelgewichte Aether gebildet werden, bleibt nach den gebrauchten Formeln vollkommen unverständlich.

Die Erklärung giebt sich aber leicht, wenn man jede specielle Vorstellung über die Constitution des Alkohols bei Seite lässt. Man darf nur die Molecularformel des Aethers doppelt so gross, $C_8H_{10}O_2$, annehmen. Ein Blick auf obige Gleichung lässt alsdann sofort erkennen, dass die Bildung des Aethers auf einem einfachen Austausch des Kaliums in dem Kaliumalkoholat gegen Aethyl aus dem Jodäthyl beruht. In mehr übersichtlicher Weise würde daher der Vorgang nach dieser veränderten Auffassung durch die Gleichung dargestellt:



$$C_4H_5KO_2 + C_4H_5J = C_4H_5(C_4H_5)O_2 + KJ.$$

Für die Richtigkeit dieser Auffassung wurden gleich nach der Entdeckung der in Rede stehenden Reaction entscheidende Beweise beigebracht, der weittragenden Bedeutung entsprechend. Man kennt analoge Derivate, wie sie auf dem angeführten Wege vom Aethylalkohol zum Aethyläther führen, auch von anderen Alkoholen. Der Holzgeist oder *Methylalkohol*, $C_2H_4O_2$, giebt mit Kalium *Kaliummethylalkoholat*, $C_2H_3KO_2$, und mit Jodwasserstoff *Jodmethyl*, $(C_2H_3)J$, Verbindungen, welche den erwähnten Derivaten des Aethylalkohols ganz analog zusammengesetzt sind, wenn man darin an Stelle von Aethyl das Radical *Methyl*, C_2H_3, annimmt. Wirken die beiden letztgenannten Verbindungen auf einander, so entsteht *Methyläther*, der wiederum dem Aethyläther entsprechend zusammengesetzt ist. Bringt man nun aber Kalium*äthyl*alkoholat mit Jod*methyl* oder Kalium*methyl*alkoholat mit Jod*äthyl* zur Reaction, so bildet sich auch Jodkalium, daneben aber nicht etwa ein Gemisch von Methyl- und Aethyläther, wie nach der älteren Auffassung bei den Formeln C_4H_5O und C_2H_3O für diese Aether zu erwarten wäre, sondern es *entsteht in beiden Fällen derselbe sogenannte gemischte Aether*, dessen Zusammensetzung in der Mitte liegt zwischen dem Aethyl- und Methyläther und der gleichzeitig *Aethyl und Methyl* enthält. Gerade das war aber nach der dargelegten Auffassung zu erwarten, wenn sich der Aether nach obiger Gleichung bildet und seine Molecularformel $C_8H_{10}O_2$ oder $(C_4H_5)O_2(C_4H_5)$ ist. Die fraglichen Reactionen vollziehen sich dann nach den analogen Gleichungen



$$(C_4H_5)O_2K + (C_2H_3)J = (C_4H_5)O_2(C_2H_3) + KJ,$$
$$(C_2H_3)O_2K + (C_4H_5)J = (C_2H_3)O_2(C_4H_5) + KJ.$$

Es wird das Kalium des *Aethyl*alkoholates durch *Methyl*, das Kalium des *Methyl*alkoholates durch *Aethyl* ersetzt und es entsteht so jedesmal derselbe Aether, der *ein Aethyl* und *ein Methyl* gleichzeitig enthält. Dadurch ist bewiesen, dass der *Aethyläther*, der nach derselben Reaction aus den *Aethyl*verbindungen allein entsteht, *zweimal Aethyl* enthalten muss.

Es mag hinzugefügt werden, dass gleichzeitig auch für andere Reactionen, bei welchen Aether entsteht, namentlich auch für die gewöhnlich benutzte Bildungsweise aus Alkohol mittelst Schwefelsäure, nachgewiesen wurde, dass stets *zwei* Aethylgruppen in die Verbindung eintreten. Die Molecularformel des Aethers ist darum mit grösster Wahr-

scheinlichkeit $C_8H_{10}O_2$ oder mit den heutigen Verbindungsgewichten $C_4H_{10}O$, wenn dem Alkohol die Molecularformel C_2H_6O zukommt.

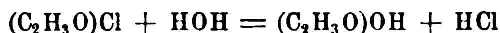
135. Da das Kalium in dem Kaliumalkoholat an Stelle von Wasserstoff im Aethylalkohol getreten ist und da bei der besprochenen Entstehungsweise des Aethers an die Stelle von Kalium Aethyl tritt, so kann der Aether aufgefasst werden als Alkohol, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch das Radical Aethyl ersetzt ist. Der Alkohol enthält aber schon einmal Aethyl, und man kann sich denken, dass dasselbe auch an Stelle von Wasserstoff steht. In der That kehrt sich die oben erwähnte Reaction, bei welcher Jodäthyl und Wasser aus Aethylalkohol und Jodwasserstoff entstehen, unter geeigneten Umständen um, und es bilden sich durch Austausch von Wasserstoff gegen Aethyl aus Jodäthyl und Wasser wieder Alkohol und Jodwasserstoff nach der Gleichung (mit heutigen Verbindungsgewichten):



$$(C_2H_5)J + HOH = (C_2H_5)OH + HJ.$$

Der Alkohol erscheint danach als Wasser, in welchem die eine Hälfte des Wasserstoffs durch Aethyl ersetzt ist, und der Aether als Wasser, in welchem sämmtlicher Wasserstoff gegen zweimal das Radical Aethyl ausgetauscht ist. Beide Verbindungen sind Substitutionsproducte des Wassers und man sieht, dass dadurch nicht nur über die Molecularformel des Aethers, sondern auch über diejenige des Wassers entschieden ist. Die letztere kann nicht $HO = 9$ sein; sie muss mindestens H_2 enthalten, da eine Hälfte des Wasserstoffs allein vertreten werden kann. Sie muss mindestens H_2O_2 oder mit dem heutigen Verbindungsgewichte des Sauerstoffs H_2O geschrieben werden.

Noch eine zweite ganz ähnliche Reihe von Beobachtungen, die gleichfalls von historischem Interesse ist, führt zu demselben Schlusse bezüglich der Molecularformel des Wassers. Wie in den Alkoholen, so kann man auch in den organischen Säuren sogenannte Radicale annehmen, d. h. zusammengesetzte Bestandtheile, welche in der Säure selbst und in mehreren aus derselben entstehenden Verbindungen enthalten sind, und mit deren Hülfe die Beziehungen der Säure zu ihren Derivaten bequem und deutlich ausgedrückt werden können, z. B. das Radical Acetyl, C_2H_3O, in der Essigsäure, oder Benzoyl, C_7H_5O, in der Benzoësäure. Die Chlorverbindungen solcher Säureradicale, z. B. Acetylchlorid, $(C_2H_3O)Cl$, oder Benzoylchlorid, $(C_7H_5O)Cl$, erhält man durch gewisse Reactionen leicht aus den Säuren. Die Säuren aber bilden sich neben Chlorwasserstoff, wenn man die Chloride auf Wasser einwirken lässt. Diese Reaction wird für die Acetylverbindung nach der heutigen Auffassung durch die Gleichung:

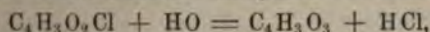


$$(C_2H_3O)Cl + HOH = (C_2H_3O)OH + HCl$$

dargestellt. Die Essigsäure, $C_2H_4O_2$, erscheint danach als ein Substitutionsproduct des Wassers, in welchem eine Hälfte des Wasserstoffs durch Acetyl ersetzt ist, und Entsprechendes gilt für die Benzoësäure und andere Säuren.

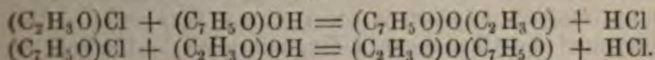
Früher hat man dieselben Säuren als Verbindungen ihrer sogenannten Anhydride mit Wasser angesehen, z. B. die Essigsäure, $C_4H_4O_4$ (mit Aequivalentgewichten geschrieben), als Verbindung des Essigsäureanhydrids,

$C_4H_3O_3$, mit HO. Diese Auffassung wird scheinbar unterstützt durch die Beobachtung, dass bei weiterer Einwirkung von Acetylchlorid die Säure in das Anhydrid übergeht, und dass dieses mit Wasser zusammengebracht wieder die Säure bildet. Danach könnte man annehmen, dass sich aus Acetylchlorid und Wasser zunächst Anhydrid bildet nach der Gleichung:



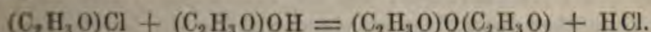
$$C_4H_3O_2Cl + HO = C_4H_3O_3 + HCl,$$

und dass danach das Anhydrid mit Wasser sich verbindet, so lange solches noch vorhanden. Aber die Molecularformel des Anhydrids ist nicht $C_4H_3O_3$, sondern mindestens doppelt so gross. Denn man kann durch Einwirkung von *Acetylchlorid* auf *Benzoësäure* oder von *Benzoylchlorid* auf *Essigsäure* sogenannte *gemischte* Anhydride darstellen. Diese Reactionen beruhen wieder auf einem Austausch der Säureradicale gegen Wasserstoff und es entsteht dabei neben Chlorwasserstoff eine Verbindung, die unzweifelhaft *zwei* verschiedene Säureradicale in einem Molecül enthält nach den Gleichungen:



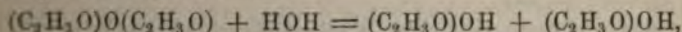
$$(C_2H_3O)Cl + (C_7H_5O)OH = (C_7H_5O)O(C_2H_3O) + HCl$$
$$(C_7H_5O)Cl + (C_2H_3O)OH = (C_2H_3O)O(C_7H_5O) + HCl.$$

Das gewöhnliche Anhydrid enthält daher auch *zwei* und zwar *gleichartige* Säureradicale; denn es entsteht offenbar nach der analogen Gleichung:



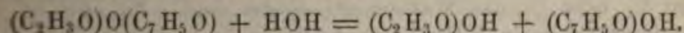
$$(C_2H_3O)Cl + (C_2H_3O)OH = (C_2H_3O)O(C_2H_3O) + HCl.$$

Die Einwirkung des Wassers auf das Anhydrid besteht nicht einfach darin, dass sich beide Stoffe verbinden, sie muss vielmehr durch die Gleichung versinnlicht werden:



$$(C_2H_3O)O(C_2H_3O) + HOH = (C_2H_3O)OH + (C_2H_3O)OH,$$

d. h. es entstehen durch Austausch von H gegen (C_2H_3O) aus *einem* Molecül Anhydrid *zwei* Molecüle Säure. Dies wird durch die entsprechende Zersetzung des gemischten Anhydrids bestätigt, welche *zwei verschiedene* Säuremolecüle liefert:



$$(C_2H_3O)O(C_7H_5O) + HOH = (C_2H_3O)OH + (C_7H_5O)OH.$$

Die Anhydride sind demnach ohne Zweifel Substitutionsproducte der Säuren und die Säuren Substitutionsproducte des Wassers. In dem Molecül des Wassers kann jede Hälfte des Wasserstoffs für sich durch Säureradicale ersetzt werden. Man gelangt also zu demselben Schlusse, wie durch die Beziehungen zwischen Alkohol und Aether. *Das Molecül des Wassers muss daher mindestens zwei Wasserstoffatome enthalten und seine Molecularformel kann nicht kleiner sein als* $H_2O = 18$.

Aus ähnlichen, mehr oder minder triftigen Gründen fasst man heute sehr viele organische wie auch anorganische Verbindungen, Säuren, Basen, Alkohole, Aether und Salze, als *Substitutionsproducte des Wassers* auf. *Keine* dieser Verbindungen deutet aber darauf hin, dass *weniger als die Hälfte* des Wasserstoffs in dem Wassermolecüle für sich allein substituirt werden könne. *Die Formel* $H_2O = 18$ *giebt daher mit grösster Wahrscheinlichkeit das Moleculargewicht des Wassers an.*

136. Die Moleculargewichte des Wassers und anderer Verbindungen, die neben Wasserstoff nur noch ein zweites Element enthalten, sind in mehrfacher Beziehung von Wichtigkeit für die theoretische Chemie. Es mögen darum noch für einige andere dieser Verbindungen die wichtigsten Ergebnisse chemischer Beobachtungen bezüglich des Moleculargewichtes angeführt werden.

Bei dem Schwefelwasserstoff ergiebt sich dasselbe Resultat wie bei dem Wasser, wie ja überhaupt die Schwefelverbindungen den Sauerstoffverbindungen fast durchgängig analog zusammengesetzt sind und ähnliche Eigenschaften haben. Wie aus dem Wasser durch Substitution Alkohol, Aether, Essigsäure und Essigsäureanhydrid abgeleitet werden können, so entsprechen dem Schwefelwasserstoff, HSH, das Mercaptan, $(C_2H_5)SH$, und das Schwefeläthyl, $(C_2H_5)S(C_2H_5)$, oder die Thiacetsäure, $(C_2H_3O)SO$, und das Acetylsulfid, $(C_2H_3O)S(C_2H_3O)$. Die Existenz dieser Verbindungen beweist, dass der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs unter Umständen nur zur Hälfte vertreten werden kann, und daraus folgt, dass dessen Molecül mindestens zwei Atome Wasserstoff enthält. Die Molecularformel desselben kann nicht, mit alten Verbindungsgewichten, = HS sein; sie muss mindestens H_2S_2 oder mit dem heutigen Verbindungsgewichte des Schwefels (S = 32) H_2S geschrieben werden.

Auch für den Schwefelwasserstoff könnte man fast ebenso zahlreiche Beispiele dieser Art anführen, wie für das Wasser, aber auch keines, welches vermuthen liesse, dass weniger als die Hälfte des Wasserstoffs substituirt werden kann. Wir müssen daher annehmen, dass das Molecül nicht mehr und nicht weniger als 2 Wasserstoffatome enthält und dass die wahrscheinlichste Molecularformel des Schwefelwasserstoffs $H_2S = 34$ sei.

Zu den wichtigen einfachen Wasserstoffverbindungen gehört ferner das Ammoniak, dessen Zusammensetzung durch die Formel NH_3 (worin N = 14) dargestellt wird. Die Molecularformel desselben kann keinenfalls kleiner sein, da man zahlreiche Verbindungen kennt, die unzweifelhaft als Substitutionsproducte des Ammoniaks angesehen werden müssen, in welchen $^1/_3$ oder $^2/_3$ des Wasserstoffs ersetzt sind. Es seien z. B. erwähnt: das Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$, das Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$, und das Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$, mit 1, 2 oder 3 Aethyl, (C_2H_5), an Stelle von 1, 2 oder 3 H, Verbindungen, die zu dem Ammoniak in ganz derselben Beziehung stehen wie Alkohol und Aether zu dem Wasser, und die auch durch analoge Reactionen aus dem Ammoniak entstehen. Man kennt auch z. B. das Methylamin, $NH_2(CH_3)$, mit Methyl an Stelle von einem H, oder das Amylamin, $NH_2(C_5H_{11})$, welches das Radical Amyl, C_5H_{11}, enthält oder endlich das Methyläthylamylamin, $N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})$, in welchem jedes der drei H durch ein anderes Radical vertreten ist. Alle diese Verbindungen und noch sehr viele andere lassen keinen Zweifel, dass mindestens 3 Atome Wasserstoff in dem Ammoniakmolecüle enthalten sind, aber keine Thatsache deutet bis jetzt auf eine grössere Anzahl hin. Die Molecularformel des Ammoniaks ist daher nach aller Wahrscheinlichkeit nicht grösser und nicht kleiner als $NH_3 = 17$.

An das Ammoniak mit drei Atomen Wasserstoff schliesst sich mit vier Atomen das Sumpfgas oder Methan an, die wasserstoffreichste

unter den zahlreichen Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs. Die wahrscheinlichste Molecularformel desselben ist nach sehr vielen Substitutionserscheinungen, von denen einige schon oben (§. 132) erwähnt sind, $CH_4 = 16$. Andererseits wird diese Reihe der Wasserstoffverbindungen ergänzt durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, deren Molecüle nach allen Anzeichen nur ein Atom Wasserstoff enthalten. Man kennt wohl Verbindungen, die sich als Substitutionsproducte der Halogenwasserstoffe auffassen lassen, z. B. Chloräthyl, $(C_2H_5)Cl$, oder Chloracetyl, $(C_2H_3O)Cl$ etc., aber stets erscheint darin sämmtlicher Wasserstoff auf einmal, niemals ein Bruchtheil desselben vertreten. Die wahrscheinlichsten Molecularformeln dieser Verbindungen sind daher die einfachsten von allen: $HCl = 36{,}5$, $HBr = 81$ und $HJ = 128$.

Die Molecularformeln HCl, HBr und HJ, H_2O und H_2S, NH_3 und CH_4, die im Vorhergehenden sich ergeben haben, stellen typische Grundformen der chemischen Verbindungen dar und dienen als Ausgangspunkte für die Betrachtungen der Constitutionslehre (vergl. §. 238). Für den hier behandelten Gegenstand aber sind diese Molecularformeln deshalb von Wichtigkeit, weil sie sich unabhängig von jeder anderen Voraussetzung mit grosser Wahrscheinlichkeit feststellen lassen, durch Substitution des Wasserstoffs, dessen Atomgewicht a priori bekannt ist.

137. Wenn das Moleculargewicht für eine Anzahl von Verbindungen einmal bekannt ist, so kann man dasselbe für weitere Verbindungen noch nach anderen Gesichtspunkten beurtheilen. Zunächst kann man für Derivate der Verbindungen mit bekanntem Moleculargewichte die Molecularformel unmittelbar angeben, wenn man voraussetzen darf, dass aus je einem Molecüle der ursprünglichen Verbindung ein Molecül der abgeleiteten Verbindung entstanden sei, indem nur ein Bestandtheil oder ein Theil eines Bestandtheiles hinweggenommen, vertauscht oder hinzugefügt wurde, während im übrigen die Zusammensetzung des Molecüls ungeändert blieb. Man braucht dann die Molecularformel der ursprünglichen Verbindung nur gerade so weit abzuändern, als die veränderte Zusammensetzung erfordert, um die Molecularformel der neuen Verbindung zu erhalten.

Ob jene Voraussetzung im einzelnen Falle zulässig ist oder nicht, kann freilich nur eine eingehende Prüfung der Reaction, welche die Umwandlung bewirkt, und der entstehenden Verbindung entscheiden. Sie wird im Allgemeinen um so wahrscheinlicher zutreffen, je weniger die Zusammensetzung und die Eigenschaften der ursprünglichen und der neuentstandenen Verbindung verschieden sind. Wenn z. B. aus Essigsäure, $C_2H_4O_2$, durch Einwirkung von Chlor Monochloressigsäure, $C_2ClH_3O_2$, oder auch Trichloressigsäure, $C_2Cl_3HO_2$, entsteht, oder durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel Thiacetsäure, C_2H_4OS, welche Verbindungen nicht nur den grössten Theil derselben Bestandtheile in demselben Verhältnisse enthalten, wie die Essigsäure selbst, sondern auch in ihren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz zeigen, und endlich durch einfache Reactionen wieder in Essigsäure zurückverwandelt werden können, so darf man wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass aus je einem Molecül Essigsäure ein Molecül der Derivate entsteht und dass folglich die oben angegebenen Formeln, welche

der Molecularformel der Essigsäure möglichst ähnlich sind, die Moleculargewichte richtig angeben.

Ein ähnlicher Schluss auf das wahrscheinliche Moleculargewicht ist in solchen Fällen gestattet, wo man nachweisen kann, dass bei der Bildung einer Verbindung aus einer anderen mit bekanntem Moleculargewichte keine Nebenproducte auftreten, die auf eine tiefer greifende Spaltung der Molecüle deuten. Wenn z. B. aus Alkohol, C_2H_6O, durch Einwirkung von Schwefelsäure unter geeigneten Umständen Aethylen, C_2H_4, entsteht, und sonst keine andere Kohlenstoffverbindungen, oder wenn bei der langsamen Oxydation von Aldehyd, C_2H_4O, im Wesentlichen nichts anderes entsteht als Essigsäure, $C_2H_4O_2$, so darf man vermuthen, dass die neu entstehenden Verbindungen wie die ursprünglichen zwei Kohlenstoffatome im Molecüle enthalten. Die wahrscheinlichen Moleculargewichte des Aethylens oder des Aldehyds werden daher durch die angegebenen Formeln dargestellt, welche aus den bekannten Moleculargewichten des Alkohols und der Essigsäure entstehen, wenn man dieselben bei unverändertem Kohlenstoffgehalte nur soweit abändert, dass der veränderten Zusammensetzung Rechnung getragen wird.

Allerdings kann selbst bei scheinbar einfachen chemischen Vorgängen jene Voraussetzung irrig sein. Es kann unter Umständen zugleich mit dem Austausch einzelner Atome eine Spaltung in mehrere gleichartige Molecüle eintreten, welche durch die Analyse der Reactionsproducte allein nicht zu erkennen ist. Wenn z. B. in dem Essigsäureanhydrid, $C_4H_6O_3$, durch gewisse Reactionen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt wird, so entsteht im Wesentlichen nichts als Chloracetyl, C_2H_3OCl, und zwar, wie aus den angegebenen Molecularformeln zu ersehen, aus einem Molecüle Anhydrid gleichzeitig zwei Molecüle der Chlorverbindung. Man würde fehlgehen, wenn man gleich viel Kohlenstoffatome in den Molecülen des Anhydrids und des Chloracetyls annehmen wollte. — Man erkennt jedoch diejenigen Verbindungen, deren Molecül sich überhaupt in zwei oder mehrere gleichartige Molecüle spalten lässt, in der Regel schon an ihrer Bildungsweise und an ihren sonstigen chemischen Eigenschaften, und man kennt auch diejenigen Substitutionsvorgänge, welche von solchen Spaltungen begleitet sein können. Man weiss z. B. nach später zu besprechenden Erfahrungen, dass bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod oder durch Aethyl, Acetyl u. s. w. im Allgemeinen beim Austauch solcher Elemente oder Radicale, welche später als einwerthige zu charakterisiren sind (§. 205, 239), eine gleichzeitige Spaltung in mehrere Molecüle nicht zu erwarten ist. Man kann daher die angedeutete Klippe wohl vermeiden und hat keinerlei Grund anzunehmen, dass z. B. in dem Sumpfgase, CH_4, der Kohlenstoffgehalt des Molecüls ein anderer sei, als in den successive daraus entstehenden Chlorsubstitutionsproducten C_3H_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und endlich CCl_4, oder dass das Ammoniakmolecül eine andere Stickstoffmenge enthalte, als z. B. das daraus durch Substitution entstehende Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$, das Anilin, $NH_2(C_6H_5)$, oder selbst das Triphenylamin, $N(C_6H_5)_3$, trotz der erheblich veränderten Zusammensetzung.

Solche Anhaltpunkte zur Beurtheilung des Moleculargewichtes werden b[illegible], wenn eine Verbindung nicht unzersetzt flüchtig ist, wenn [illegible] ihrer flüchtigen Derivate das Moleculargewicht nach dem

Avogadro'schen Gesetze bestimmt werden kann. Man schliesst dann rückwärts aus dem Moleculargewichte des Derivates auf dasjenige der ursprünglichen Verbindung.

Wenn bei einer scheinbar einfachen Reaction mehrere gleichartige Molecüle zu einem grösseren Molecüle zusammentreten, so könnte dadurch gleichfalls eine Täuschung bezüglich der Moleculargewichte hervorgerufen werden. Aber man kennt im Allgemeinen auch die Bedingungen, welche eine solche Complication herbeiführen können. Sie tritt hauptsächlich dann ein, wenn sogenannte ungesättigte Verbindungen (§. 249, 276) in die Reaction treten oder daraus hervorgehen würden. Aus Chlorbenzol, C_6H_5Cl, entsteht z. B. durch Einwirkung von Kalium, indem Chlor herausgenommen wird, eine Verbindung von der Zusammensetzung C_6H_5. Diese Formel würde aber eine ganz ungewöhnliche Sättigung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff anzeigen, und in der That muss die Molecularformel der fraglichen Verbindung, des Diphenyls, mindestens doppelt so gross sein, $C_{12}H_{10}$, weil sie ein Chlorsubstitutionsproduct von der Zusammensetzung $C_{12}H_9Cl$ bilden kann.

Bei einfachem Austausch einwerthiger Elemente oder Radicale ist eine Vervielfachung des Moleculargewichtes während der Reaction nicht anzunehmen, wenn die Eigenschaften der aus einander entstehenden Verbindungen nicht allzu verschieden sind. Es scheint aber allerdings, als ob öfter mehrere Molecüle zu einem zusammentreten, wenn durch Substitution aus einer flüchtigen oder gasförmigen Verbindung eine andere entsteht, die nur im festen Zustande besteht. Aus diesem Grunde muss man vielleicht annehmen, dass z. B. die Molecularformel des Kaliumacetats grösser ist als $C_2H_3KO_2$, welche der Molecularformel der Essigsäure, $C_2H_4O_2$, am nächsten steht, und es ist möglich, dass die Molecularformel des Chlorkaliums durch ein Vielfaches von KCl ausgedrückt wird, obgleich diese Verbindung sich aus Chlorwasserstoff, HCl, durch einfachen Austausch von Wasserstoff gegen Kalium zu bilden scheint.

Man ersieht aus diesen Andeutungen, dass alle Schlüsse aus genetischen Beziehungen auf das Moleculargewicht verwandter Verbindungen nur mit grosser Vorsicht zu ziehen sind, gestützt auf eingehende Kenntniss der betreffenden Reactionen und aller Eigenschaften der fraglichen Verbindungen. Trotzdem haben solche Schlüsse dadurch einen grossen Werth, dass sie die Resultate anderer Beobachtungen zu controliren gestatten. Wenn wir z. B. mit mehr oder minder grosser Wahrscheinlichkeit bereits wissen, dass die Molecularformel des Alkohols $C_2H_6O_2$, des Aldehyds C_2H_4O, der Essigsäure $C_2H_4O_2$, des Aethylens C_2H_4, des Glycols $C_2H_6O_2$, der Glycolsäure $C_2H_4O_3$, der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ ist, und wenn wir ferner erfahren, dass mehrfach eine dieser Verbindungen aus der anderen entstehen kann durch einfache Reactionen, welche vermuthen lassen, dass der Kohlenstoffgehalt der Molecüle ungeändert bleibt, so hat man durch diese Uebereinstimmung offenbar eine werthvolle Controle der Moleculargewichte aller einzelnen Verbindungen jener Reihe.

138. Wir haben bisher ausschliesslich Substitutionserscheinungen berücksichtigt, um die relative Grösse der kleinsten chemisch wirksamen Theilchen zu erkennen. Diese sind auch ohne Zweifel bei Weitem die wichtigsten. Man hat aber mitunter zu demselben Zwecke auch Additions-

der Molecularformel der Essigsäure möglichst ähnlich sind, die Moleculargewichte richtig angeben.

Ein ähnlicher Schluss auf das wahrscheinliche Moleculargewicht ist in solchen Fällen gestattet, wo man nachweisen kann, dass bei der Bildung einer Verbindung aus einer anderen mit bekanntem Moleculargewichte keine Nebenproducte auftreten, die auf eine tiefer greifende Spaltung der Molecüle deuten. Wenn z. B. aus Alkohol, C_2H_6O, durch Einwirkung von Schwefelsäure unter geeigneten Umständen Aethylen, C_2H_4, entsteht, und sonst keine andere Kohlenstoffverbindungen, oder wenn bei der langsamen Oxydation von Aldehyd, C_2H_4O, im Wesentlichen nichts anderes entsteht als Essigsäure, $C_2H_4O_2$, so darf man vermuthen, dass die neu entstehenden Verbindungen wie die ursprünglichen zwei Kohlenstoffatome im Molecüle enthalten. Die wahrscheinlichen Moleculargewichte des Aethylens oder des Aldehyds werden daher durch die angegebenen Formeln dargestellt, welche aus den bekannten Moleculargewichten des Alkohols und der Essigsäure entstehen, wenn man dieselben bei unverändertem Kohlenstoffgehalte nur soweit abändert, dass der veränderten Zusammensetzung Rechnung getragen wird.

Allerdings kann selbst bei scheinbar einfachen chemischen Vorgängen jene Voraussetzung irrig sein. Es kann unter Umständen zugleich mit dem Austausch einzelner Atome eine Spaltung in mehrere gleichartige Molecüle eintreten, welche durch die Analyse der Reactionsproducte allein nicht zu erkennen ist. Wenn z. B. in dem Essigsäureanhydrid, $C_4H_6O_3$, durch gewisse Reactionen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt wird, so entsteht im Wesentlichen nichts als Chloracetyl, C_2H_3OCl, und zwar, wie aus den angegebenen Molecularformeln zu ersehen, aus einem Molecüle Anhydrid gleichzeitig zwei Molecüle der Chlorverbindung. Man würde fehlgehen, wenn man gleich viel Kohlenstoffatome in den Molecülen des Anhydrids und des Chloracetyls annehmen wollte. — Man erkennt jedoch diejenigen Verbindungen, deren Molecül sich überhaupt in zwei oder mehrere gleichartige Molecüle spalten lässt, in der Regel schon an ihrer Bildungsweise und an ihren sonstigen chemischen Eigenschaften, und man kennt auch diejenigen Substitutionsvorgänge, welche von solchen Spaltungen begleitet sein können. Man weiss z. B. nach später zu besprechenden Erfahrungen, dass bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod oder durch Aethyl, Acetyl u. s. w. im Allgemeinen beim Austauch solcher Elemente oder Radicale, welche später als einwerthige zu charakterisiren sind (§. 205, 239), eine gleichzeitige Spaltung in mehrere Molecüle nicht zu erwarten ist. Man kann daher die angedeutete Klippe wohl vermeiden und hat keinerlei Grund anzunehmen, dass z. B. in dem Sumpfgase, CH_4, der Kohlenstoffgehalt des Molecüls ein anderer sei, als in den successive daraus entstehenden Chlorsubstitutionsproducten C_3H_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und endlich CCl_4, oder dass das Ammoniakmolecül eine andere Stickstoffmenge enthalte, als z. B. das daraus durch Substitution entstehende Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$, das Anilin, $NH_2(C_6H_5)$, oder selbst das Triphenylamin, $N(C_6H_5)_3$, trotz der erheblich veränderten Zusammensetzung.

Solche Anhaltpunkte zur Beurtheilung des Moleculargewichtes werden häufig benutzt, wenn eine Verbindung nicht unzersetzt flüchtig ist, wenn aber für eines ihrer flüchtigen Derivate das Moleculargewicht nach dem

Avogadro'schen Gesetze bestimmt werden kann. Man schliesst dann rückwärts aus dem Moleculargewichte des Derivates auf dasjenige der ursprünglichen Verbindung.

Wenn bei einer scheinbar einfachen Reaction mehrere gleichartige Molecüle zu einem grösseren Molecüle zusammentreten, so könnte dadurch gleichfalls eine Täuschung bezüglich der Moleculargewichte hervorgerufen werden. Aber man kennt im Allgemeinen auch die Bedingungen, welche eine solche Complication herbeiführen können. Sie tritt hauptsächlich dann ein, wenn sogenannte ungesättigte Verbindungen (§. 249, 276) in die Reaction treten oder daraus hervorgehen würden. Aus Chlorbenzol, C_6H_5Cl, entsteht z. B. durch Einwirkung von Kalium, indem Chlor herausgenommen wird, eine Verbindung von der Zusammensetzung C_6H_5. Diese Formel würde aber eine ganz ungewöhnliche Sättigung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff anzeigen, und in der That muss die Molecularformel der fraglichen Verbindung, des Diphenyls, mindestens doppelt so gross sein, $C_{12}H_{10}$, weil sie ein Chlorsubstitutionsproduct von der Zusammensetzung $C_{12}H_9Cl$ bilden kann.

Bei einfachem Austausch einwerthiger Elemente oder Radicale ist eine Vervielfachung des Moleculargewichtes während der Reaction nicht anzunehmen, wenn die Eigenschaften der aus einander entstehenden Verbindungen nicht allzu verschieden sind. Es scheint aber allerdings, als ob öfter mehrere Molecüle zu einem zusammentreten, wenn durch Substitution aus einer flüchtigen oder gasförmigen Verbindung eine andere entsteht, die nur im festen Zustande besteht. Aus diesem Grunde muss man vielleicht annehmen, dass z. B. die Molecularformel des Kaliumacetats grösser ist als $C_2H_3KO_2$, welche der Molecularformel der Essigsäure, $C_2H_4O_2$, am nächsten steht, und es ist möglich, dass die Molecularformel des Chlorkaliums durch ein Vielfaches von KCl ausgedrückt wird, obgleich diese Verbindung sich aus Chlorwasserstoff, HCl, durch einfachen Austausch von Wasserstoff gegen Kalium zu bilden scheint.

Man ersieht aus diesen Andeutungen, dass alle Schlüsse aus genetischen Beziehungen auf das Moleculargewicht verwandter Verbindungen nur mit grosser Vorsicht zu ziehen sind, gestützt auf eingehende Kenntniss der betreffenden Reactionen und aller Eigenschaften der fraglichen Verbindungen. Trotzdem haben solche Schlüsse dadurch einen grossen Werth, dass sie die Resultate anderer Beobachtungen zu controliren gestatten. Wenn wir z. B. mit mehr oder minder grosser Wahrscheinlichkeit bereits wissen, dass die Molecularformel des Alkohols $C_2H_6O_2$, des Aldehyds C_2H_4O, der Essigsäure $C_2H_4O_2$, des Aethylens C_2H_4, des Glycols $C_2H_6O_2$, der Glycolsäure $C_2H_4O_3$, der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ ist, und wenn wir ferner erfahren, dass mehrfach eine dieser Verbindungen aus der anderen entstehen kann durch einfache Reactionen, welche vermuthen lassen, dass der Kohlenstoffgehalt der Molecüle ungeändert bleibt, so hat man durch diese Uebereinstimmung offenbar eine werthvolle Controle der Moleculargewichte aller einzelnen Verbindungen jener Reihe.

138. Wir haben bisher ausschliesslich Substitutionserscheinungen berücksichtigt, um die relative Grösse der kleinsten chemisch wirksamen Theilchen zu erkennen. Diese sind auch ohne Zweifel bei Weitem die wichtigsten. Man hat aber mitunter zu demselben Zwecke auch Additions-

vorgänge in Betracht gezogen — Reactionen, bei welchen die Molecüle einer Verbindung sich mit anderen Molecülen verbinden oder neue Bestandtheile direct aufnehmen. Vielfach benutzt man z. B. die Fähigkeit organischer stickstoffhaltiger Basen, sich mit Säuren zu neutralen Salzen zu verbinden, ähnlich wie es das Ammoniak thut. Das Strychnin bildet mit Salpetersäure eine neutrale Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2, NO_3H$, und daraus darf man schliessen, dass die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$, welche die Zusammensetzung des Strychnins mit den gebräuchlichen Atomgewichten in einfachster Weise darstellt, der Molecularformel wahrscheinlich gleich ist, da man keinen Grund hat, in jener Verbindung mehr als ein Molecül Salpetersäure anzunehmen. — Einen anderen Additionsvorgang hat man z. B. für die Bestimmung des Moleculargewichtes des Eisenchlorürs zu verwerthen gesucht. Das Eisenchlorür geht durch directe Aufnahme von Chlor in Eisenchlorid über, dessen Moleculargewicht durch die Formel Fe_2Cl_6 (vornehmlich wegen der Dampfdichte, vergl. §. 157) auszudrücken ist. Man schliesst daraus, dass die Molecularformel des Eisenchlorürs $= Fe_2Cl_4$ sei, weil man es für wahrscheinlich hält, dass die zwei Eisenatome sich nicht erst bei der Addition des Chlors vereinigen, sondern vorher schon in dem Molecül des Eisenchlorürs vereinigt sind.

Solche Beispiele sind indessen nicht häufig; sie beanspruchen daher weder die Bedeutung noch die Sicherheit für die Moleculargewichtsbestimmung, wie die Substitutionserscheinungen, die an viel zahlreicheren und verschiedenartigeren Verbindungen und in grösserer Mannigfaltigkeit beobachtet werden.

139. Man hält im Allgemeinen, vom Standpunkte der chemischen Untersuchungsmethoden, diejenigen Moleculargewichte für die wahrscheinlichsten, welche allen gegenseitigen Beziehungen der Verbindungen den einfachsten Ausdruck verleihen, seien es genetische Beziehungen wie die eben betrachteten, seien es Aehnlichkeiten und Regelmässigkeiten in den chemischen und physikalischen Eigenschaften. Von diesem Gesichtspunkte aus kann man auch die sogenannten homologen Reihen zur Controle der Moleculargewichte verwerthen. Die folgende Zusammenstellung enthält die sieben ersten homologen sogenannten Fettsäuren, zu denen die Essigsäure gehört, geordnet nach den wahrscheinlichsten Moleculargewichten, die sich für alle in ähnlicher Weise ermitteln lassen, wie für die Essigsäure mehrfach beispielsweise angedeutet wurde. Die Molecularformeln der auf einander folgenden Glieder der Reihe unterscheiden sich dadurch, dass dieselbe jedesmal um CH_2, das Moleculargewicht jedesmal um 14, grösser ist als bei dem vorhergehenden Gliede:

		Siedepunkt	Spec. Gew. bei 20°
Ameisensäure	$CH_2O_2 = 46$	99°	1,221
Essigsäure	$C_2H_4O_2 = 60$	118	1,051
Propionsäure	$C_3H_6O_2 = 74$	140	0,996
Buttersäure	$C_4H_8O_2 = 88$	163	0,961
Valeriansäure. . . .	$C_5H_{10}O_2 = 102$	184	0,945
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2 = 116$	204	0,925
Oenanthylsäure . . .	$C_7H_{14}O_2 = 130$	222	0,917

Mit der Zunahme des Moleculargewichtes von einem Gliede der Reihe zum anderen geht Hand in Hand eine stetige Aenderung der Eigenschaften, so dass die Aehnlichkeit, welche alle diese Säuren unter einander zeigen, stets am grössten ist bei benachbarten Gliedern der homologen Reihe. Die stetige Aenderung zeigt sich namentlich deutlich bei manchen physikalischen Eigenschaften, wie die Angaben über Siedepunkte und specifisches Gewicht in der obigen Zusammenstellung beweisen. Alle diese Regelmässigkeiten würden aber gestört werden, wenn man für eine der Säuren eine andere Molecularformel nehmen wollte. Dasjenige Moleculargewicht, mit welchem eine Säure in die homologe Reihe passt, ist darum als das wahrscheinlichste anzusehen. Homologe Reihen existiren aber für sehr viele Classen organischer Verbindungen, daher diese Controle der Moleculargewichte ausgedehnter Anwendung fähig ist.

140. Nach den angedeuteten Grundsätzen gelingt es für viele Verbindungen, namentlich in der organischen Chemie, wo man durch die vielfachen genetischen Beziehungen und Analogien unterstützt wird, die Moleculargewichte auf chemischem Wege mit grosser Sicherheit festzustellen. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, dass man manchmal, selbst bei den bestbekannten Verbindungen, auf Schwierigkeiten stösst, welche der Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege gewisse Schranken setzen. Man beobachtet öfter, dass die grösste Mehrzahl aller bekannten chemischen Thatsachen und Analogien auf ein bestimmtes Moleculargewicht hinweist, welchem deshalb eine hohe Wahrscheinlichkeit zukommt; daneben aber bestehen einige wenige Thatsachen, welche für dieselbe Verbindung ein anderes höheres Moleculargewicht zu fordern scheinen, welches jedoch den übrigen Beziehungen nicht mehr in befriedigender Weise Rechnung trägt. Die Essigsäure bietet wieder ein gutes Beispiel dieser Art. Die Molecularformel $C_2H_4O_2 = 60$ wird für dieselbe durch beträchtlich viele Beobachtungen wahrscheinlich gemacht, von denen die wichtigsten in den vorangehenden Paragraphen beispielsweise zu erwähnen waren: die Zusammensetzung der neutralen Salze und vieler anderer Substitutionsproducte, die Homologie mit anderen ähnlichen Säuren, die genetischen Beziehungen zu anderen Verbindungen, deren wahrscheinliche Molecularformel gleichfalls C_2 enthält etc. Aber unter Umständen bildet die Essigsäure sogenannte saure Salze, in welchen nur $^1/_8$ des Wasserstoffs der freien Säure durch Metall, z. B. durch Kalium, vertreten erscheint. Das saure Kaliumsalz sollte danach durch die Formel $C_4H_7KO_4$ dargestellt werden, und die Molecularformel der freien Säure sollte mindestens $C_4H_8O_4$, die des neutralen Salzes $C_4H_6K_2O_4$ sein. Allein durch diese grössere Formel würden einerseits alle die erwähnten Beziehungen der Essigsäure keinen oder doch einen complicirteren Ausdruck erhalten als mit der einfacheren Formel, und andererseits müsste mit jener grösseren Formel die Essigsäure zu den zweibasischen Säuren gezählt werden, mit welchen sie sonst durchaus keine Aehnlichkeit zeigt. Sie bildet kein Anhydrid beim Erhitzen für sich, wie andere zweibasische Säuren, keine sauren Aether, keine Aminsäure etc. Man kennt überhaupt keine andere chemische Thatsache, welche zu der Verdoppelung des Moleculargewichtes berechtigen würde, ausser der Existenz der sauren Salze.

Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, nimmt man an, dass das Molecül des sauren Essigsäuresalzes nicht durch einfachen Austausch von Wasserstoff gegen Metall aus dem Molecül der freien Essigsäure entstehe. Man denkt sich vielmehr, dass zugleich mit diesem Austausch, oder nach demselben, ein Molecül des neutralen Acetates und ein Molecül der freien Säure sich vereinigen und so das saure Salz bilden.

Man kennt sehr zahlreiche ähnliche Verbindungen, welche durch directe Vereinigung (Addition) einfacherer Bestandtheile sich bilden oder zu bilden scheinen (§. 227). Dieselben werden wegen ihrer gemeinsamen Eigenthümlichkeiten in eine besondere Classe zusammengestellt. Die Eigenschaften der Bestandtheile erscheinen darin weniger verändert, und die Bestandtheile trennen sich leichter wieder als der Regel nach in normalen chemischen Verbindungen. Man stellt sich daher vor, dass die Molecüle derartiger Verbindungen nicht in derselben Weise ein einheitliches Ganzes bilden, wie die Molecüle der normalen chemischen Verbindungen, sondern dass sie aus zwei oder mehreren normalen Molecülen ihrer Bestandtheile sich zusammensetzen, die bei der Verbindung noch eine gewisse Selbständigkeit bewahren. Dieser Vorstellung gemäss werden die fraglichen Verbindungen als Molecülverbindungen oder Molecularverbindungen bezeichnet (vergl. §§. 249, 294, 312 ff.).

Die Bildung von Molecülverbindungen muss die Bestimmung des Moleculargewichtes stören, wenn dieselbe gleichzeitig mit Substitutionsvorgängen stattfindet, wie das Beispiel der sauren Essigsäuresalze genugsam beweist. Man kann jedoch diese Störung vermeiden, indem man die Erfahrung benutzt, dass die Molecularverbindungen nur im flüssigen oder vorzugsweise im festen Aggregatzustande bestandfähig sind. In höheren Temperaturen zersetzen sie sich gewöhnlich in ihre Bestandtheile, bevor sie in den Gaszustand übergehen. Wenn man daher nur unzersetzt flüchtige Derivate mit einander vergleicht, so darf man annehmen, dass darunter keine Molecularverbindungen sind, welche das Moleculargewicht zu gross erscheinen lassen könnten. Und wenn eine vereinzelte nicht ohne Zersetzung flüchtige Verbindung, im Widerspruch mit dem übereinstimmenden Ergebniss zahlreicher anderer Beobachtungen, zu einem grösseren Moleculargewichte führt, so darf man jene Verbindung von der Vergleichung ausschliessen. Das saure Kaliumacetat zersetzt sich bei 200° in Essigsäure und neutrales Salz, und man kennt keine unzersetzt flüchtigen Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung, z. B. keine sauren Aether. Man ist daher wohl berechtigt, jenes Salz als Verbindung anderer Ordnung zu betrachten, und die Zusammensetzung desselben bezüglich der Moleculargewichtsbestimmung der Essigsäure unberücksichtigt zu lassen.

141. Die Verbindungen der organischen Chemie sind häufiger unzersetzt flüchtig als die der anorganischen, und die Molecularverbindungen sind unter den letzteren besonders zahlreich. Die Bestimmung des Moleculargewichtes anorganischer Verbindungen auf chemischem Wege ist darum mit beträchtlich grösseren Schwierigkeiten verknüpft. Man hat zwar auch hier Versuche gemacht, das Moleculargewicht aus Substitutionserscheinungen zu erschliessen. Das Blei bildet z. B. neben dem Chlorid, $PbCl_2$, dem Jodid, PbJ_2, und dem Fluorid, PbF_2, auch intermediäre Verbindungen, wie $PbClJ$ oder $PbClF$. Daraus scheint zu folgen, dass die

Hälfte des Halogens in den Molecülen der erstgenannten Verbindungen durch ein anderes Halogen ersetzt werden kann, und dass daher ein Molecül mindestens *zwei* Halogenatome enthalte, wie in den gebräuchlichen beigesetzten Formeln angenommen ist. Aber die letzteren Verbindungen, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, könnten auch Molecularverbindungen von Chlorblei mit Jod- oder Fluorblei sein, und in diesem Falle könnten die Molecularformeln der einfachen Halogenverbindungen auch halb so gross sein, trotz der erwähnten Beobachtungen — Aehnlich hat man ein Barymsalz dargestellt von der Zusammensetzung $Ba(C_2H_3O_2)(NO_3)$, die in der Mitte steht zwischen der Zusammensetzung des Barymacetates, $Ba(C_2H_3O_2)_2$, und derjenigen des Barymnitrates, $Ba(NO_3)_2$. Diese Beobachtung würde beweisen, dass die Molecularformeln des Nitrates und des Acetates mindestens so gross sein müssen, als hier angenommen, wenn nur die Möglichkeit ausgeschlossen wäre, dass jene Verbindung mit intermediärer Zusammensetzung nicht eine Molecularverbindung von Acetat und Nitrat sei. — Derartige Substitutionserscheinungen sind aber in der anorganischen Chemie weder mannigfaltig noch häufig genug, um sichere Schlüsse zu gestatten. Man ist darum bei den meisten anorganischen Verbindungen, wie schon bemerkt, darauf angewiesen, die einfachsten mit den Atomgewichten verträglichen Formeln als wahrscheinlichste Molecularformeln anzuerkennen.

142. Die vorangehenden Paragraphen ergeben, dass der Moleculargewichtsbestimmung auf *chemischem* Wege beträchtliche Schwierigkeiten überall im Wege stehen. Allein trotz aller Schwierigkeiten muss man doch anerkennen, dass *für eine grosse Anzahl von Verbindungen das Moleculargewicht durch die chemischen Eigenschaften derselben mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmt* wird. Für die oben speciell angeführten einfachen Wasserstoffverbindungen und ihre zahlreichen Substitutionsproducte, für alle genauer untersuchten Kohlenwasserstoffe, für die wichtigsten Homologen des Alkohols und der Essigsäure, für die meisten Aether und die organischen Verbindungen der Halogene, und für sehr viele andere Verbindungen, die hier nicht zu erwähnen waren, dürfte wohl kaum eine verschiedene Meinung bestehen bezüglich des Moleculargewichtes, auch wenn man von der Benutzung des *Avogadro*'schen Gesetzes gänzlich absieht. Eine sichere Grundlage zur Beurtheilung der Gültigkeit dieses Gesetzes kann daher wohl auf chemischem Wege gewonnen werden.

Das Avogadro'sche Gesetz.

143. Die Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege ist principiell überall anwendbar, sie fordert aber die möglichst vollständige Kenntniss aller chemischen Eigenschaften einer Verbindung, wenn sie zu einem möglichst sicheren Resultate führen soll. Die Moleculargewichtsbestimmung mit Hülfe des Avogadro'schen Gesetzes dagegen ist von vornherein beschränkt auf die verhältnissmässig kleine Anzahl unzersetzt flüchtiger Verbindungen; für diese aber führt sie durch wenige Versuche einfach und sicher zum Ziele, sobald nur einmal die Gültigkeit jenes Gesetzes anerkannt ist.

144. Das Avogadro'sche Gesetz sagt aus, dass die Moleculargewichte aller Stoffe im Gaszustande bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gleich grosse Räume erfüllen (§§. 94, 120).

Es ist klar, dass dieses Gesetz, sofern es richtig ist, in einfachster Weise die Moleculargewichte flüchtiger Stoffe zu bestimmen gestattet, wenn man nur einmal von einem Stoffe das Moleculargewicht kennt und die Volume, welche dasselbe bei verschiedenen Temperaturen und Drucken annimmt. Man ermittelt zu diesem Zwecke bei einem Drucke p und einer Temperatur t, die den Eigenschaften des untersuchten Stoffes entsprechend gewählt sind, das Volum v der Gewichtsmenge g des gasförmigen Stoffes. Daraus ergiebt sich das Gewicht der Volumeinheit oder das specifische Gewicht des Stoffes, $s = \frac{g}{v}$; und wenn man mit diesem specifischen Gewichte s das Volum V_{tp} multiplicirt, welches dem Moleculargewicht einer Normalsubstanz unter den gleichen Umständen entspricht, so erhält man nach jenem Gesetze unmittelbar das Moleculargewicht M des untersuchten Stoffes. Die Beziehung zwischen den in Betracht kommenden Grössen wird also durch die Gleichung ausgedrückt:

$$M = s \, . \, V_{tp} = \frac{g}{v} \, V_{tp}.$$

145. Die Methoden, nach welchen man für beliebige gasförmige Stoffe das specifische Gewicht (oder die Dampfdichte, s. §. 151) bei passenden Drucken und Temperaturen bestimmen kann, sind in der ersten Ab-

theilung dieses Bandes, §§. 177 ff., ausführlicher beschrieben und dürfen hier als bekannt vorausgesetzt werden.

146. Das Volum V_{tp} des Moleculargewichtes eines Gases ändert sich mit dem Drucke und der Temperatur. Diese Aenderung wird beherrscht durch das Mariotte'sche Gesetz, welches aussagt, dass das Volum einer gegebenen Gasmenge dem Drucke umgekehrt proportional ist, — und durch das Gay-Lussac'sche Gesetz, welches aussagt, dass alle Gase sich gleichmässig und für gleiche Temperaturerhöhung um gleich viel ausdehnen.

Gase, welche diese beiden Gesetze in aller Strenge befolgen, nennt man ideale oder vollkommene Gase, weil alle wirklich existirenden Gase jene Gesetze im Allgemeinen nur näherungsweise befriedigen. Von dem Normalgase, welches das Volum V_{tp} eines Moleculargewichtes bestimmen soll, setzt man voraus, dass es sich unter allen in Betracht kommenden Drucken und Temperaturen im vollkommenen Gaszustande befinde, d. h. jenen Gesetzen streng gehorche (vergl. §. 152).

147. Nach dem Mariotte'schen Gesetze muss das Volum V_0 einer Gasmenge unter dem Drucke einer Atmosphäre oder einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe, wenn es bei constanter Temperatur unter einen anderen kleineren Druck gebracht wird, der einer Quecksilbersäule von p mm Höhe entspricht, im Verhältniss von $760:p$ zunehmen. Das Volum V_p nach der Druckänderung wird also sein:

$$V_p = V_0 \cdot \frac{760}{p}.$$

Nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze wird das Volum V_0 bei Null Grad, wenn es bei constantem Drucke auf die Temperatur t^0 erwärmt wird, sich im Verhältniss von $1:(1 + \alpha t)$ ausdehnen, wenn α den sogenannten Ausdehnungscoefficienten der vollkommenen Gase bedeutet, d. h. die Zunahme des Volums derjenigen Gasmenge, welche bei Null Grad den Raum einer Volumeinheit erfüllt, für eine Zunahme der Temperatur um einen Grad (der hunderttheiligen Scala). Das Volum V_t bei t^0 wird also sein:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t).$$

Diese beiden Gesetze zusammen, die gewöhnlich kurz als das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz bezeichnet werden, bestimmen die Volumänderung, wenn sich Druck und Temperatur gleichzeitig ändern. Das Volum V_{tp}, welches bei t^0 und p mm Druck von einer Gasmenge eingenommen wird, die bei 0^0 und 760 mm Druck das Volum V_0 hatte, ist also:

$$V_{tp} = V_0 \frac{760}{p} \cdot (1 + \alpha t).$$

Nach dieser Gleichung kann man für jeden Druck und jede Temperatur das Volum V_{tp} eines Moleculargewichtes eines vollkommenen Gases berechnen, wenn man dieses Volum ($= V_0$) für 0^0 und 760 mm Druck kennt, und wenn ausserdem der numerische Werth des Ausdehnungscoefficienten α bekannt ist. Die beiden letzteren Grössen können selbst-

verständlich nur der Erfahrung entnommen werden. Sie müssen gemessen werden an Gasen, die dem vollkommenen Gaszustande möglichst nahe kommen.

Den Ausdehnungscoefficienten eines vollkommenen Gases setzt man gewöhnlich $\alpha = 0{,}003665$ oder rund $= \frac{1}{273}$. Es ist dies in Wahrheit die mittlere Ausdehnung der atmosphärischen Luft zwischen 0^0 und 100^0 unter Drucken, die nicht allzu weit von 760 mm entfernt sind. Die atmosphärische Luft kann in der That unter den genannten Umständen als ein vollkommenes Gas betrachtet werden.

148. Um das Volum V_0 zu bestimmen, muss man sich an einen Stoff wenden, dessen Moleculargewicht und dessen specifisches Gewicht bei 0^0 und 760 mm Druck sich mit möglichster Schärfe bestimmen lässt, und für welchen man ebenfalls annehmen darf, dass er sich unter diesen Umständen in möglichst vollkommenem Gaszustande befinde. Es wird weiter unten anzugeben sein, für welche Stoffe diese Bedingungen am besten erfüllt sind (§. 172). Man findet als wahrscheinlichsten Werth des Volums eines Moleculargewichtes in Grammen bei 0^0 und 760 mm:

$$V_0 = 22{,}32 \text{ Liter.}$$

Bei beliebiger Temperatur t und beliebigem Drucke p in vollkommenem Gaszustande besitzt also ein Moleculargewicht unseres Normalgases, dessen chemische Natur gänzlich unbekannt bleiben kann, das Volum:

$$V_{tp} = 22{,}32\,(1 + 0{,}003665\,t)\,\frac{760}{p}.$$

Denselben Raum sollen aber nach dem Avogadro'schen Gesetze bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke die Moleculargewichte aller gasförmigen Stoffe erfüllen. Wir nennen darum jenen Raum das Normalvolum für die Temperatur t und den Druck p.

Multiplicirt man die beobachteten specifischen Gewichte beliebiger gasförmiger Stoffe mit demjenigen Werthe des Normalvolums, welcher dem Drucke und der Temperatur entspricht, so findet man diejenigen Gewichtsmengen der untersuchten Stoffe, welche dieses Volum thatsächlich besitzen. Diese Gewichtsmengen nennen wir die Normalvolumgewichte der betreffenden Stoffe. Das Normalvolumgewicht wird also durch den Ausdruck definirt:

$$N = s\,V_{tp} = s\,V_0\,\frac{760}{p}\,(1 + \alpha t).$$

Nach dem Avogadro'schen Gesetze sollen die Normalvolumgewichte gleich den Moleculargewichten sein.

149. Dieser einfache Ausdruck des Avogadro'schen Gesetzes hat nun offenbar nur dann einen Sinn, wenn das Normalvolumgewicht eine constante Grösse ist, wie das Moleculargewicht. Das Normalvolumgewicht eines Stoffes kann aber constant, d. h. von Druck und Temperatur unabhängig, nur sein, wenn der betreffende Stoff sich gleichfalls im vollkommenen Gaszustande befindet. Unter

dieser Bedingung ändert sich das Volum einer gegebenen Gewichtsmenge des gasförmigen Stoffes gemäss dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, wie auch das Normalvolum selbst. Wenn daher jene Gewichtsmenge bei irgend einer Temperatur und einem Drucke einem Normalvolum gerade entspricht, so wird sie demselben auch bei allen anderen Temperaturen und Drucken entsprechen. Das Normalvolumgewicht ist dann in der That constant.

Bezeichnet s_0 das specifische Gewicht des gasförmigen Stoffes bei 0° und 760 mm Druck, so wird nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze bei der Temperatur t und dem Drucke p das specifische Gewicht desselben Stoffes:

$$s = s_0 \cdot \frac{p}{760} \, \frac{1}{1 + \alpha t},$$

weil sich das specifische Gewicht umgekehrt proportional mit dem Volum einer gegebenen Gewichtsmenge ändert. Wenn man damit den in §. 148 angegebenen Werth des Normalvolums multiplicirt, so erhält man:

$$N = s \, . \, V_{tp} = s_0 \, V_0,$$

aus welchem Ausdruck gleichfalls zu ersehen ist, dass das Normalvolumgewicht eines Stoffes im vollkommenen Gaszustande von Druck und Temperatur unabhängig ist.

150. Das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz gilt nun freilich für kein wirklich existirendes Gas in voller Strenge ohne Einschränkung. Alle bekannten Gase nähern sich nur mehr oder weniger dem vollkommenen Gaszustande. Unter Umständen werden bei manchen Gasen sogar sehr beträchtliche Abweichungen von demselben beobachtet und das Normalvolumgewicht ergiebt sich in Folge dessen stark veränderlich mit dem Wechsel von Druck und Temperatur. Auf die Ursachen dieses abnormen Verhaltens wird noch zurückzukommen sein (§. 161). Hier genügt es anzuführen, dass für die schwerer verdichtbaren Gase die Abweichungen von dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze nicht sehr erheblich sind, und dass auch für alle Dämpfe, die nicht durch Hitze zersetzt werden (§. 162), ein gewisses Temperaturintervall und gewisse Grenzen des Drucks sich auffinden lassen, innerhalb welcher der vollkommene Gaszustand mit solcher Annäherung erreicht ist, dass das Normalvolumgewicht merklich constant bleibt.

Aber nur in eben denselben Grenzen kann man die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes erwarten, und nur mit derselben Annäherung, mit welcher das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz befolgt wird. Das Normalvolumgewicht eines Stoffes wird nur dann dem Moleculargewichte gleich sein, wenn die Volumgewichtsbestimmung bei Temperaturen und Drucken geschehen ist, bei welchen das Normalvolumgewicht merklich constant gefunden wird. Ob dies der Fall sei, muss stets zuerst untersucht werden, ehe man mit Sicherheit das Avogadro'sche Gesetz zur Moleculargewichtsbestimmung anwenden darf.

151. Es ist bisher meistens gebräuchlich, aus den Beobachtungsdaten nicht direct das Normalvolumgewicht gasförmiger Stoffe zu berechnen, sondern zunächst die sogenannte Gasdichte oder Dampfdichte,

Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, nimmt man an, dass das Molecül des sauren Essigsäuresalzes nicht durch einfachen Austausch von Wasserstoff gegen Metall aus dem Molecül der freien Essigsäure entstehe. Man denkt sich vielmehr, dass zugleich mit diesem Austausch, oder nach demselben, ein Molecül des neutralen Acetates und ein Molecül der freien Säure sich vereinigen und so das saure Salz bilden.

Man kennt sehr zahlreiche ähnliche Verbindungen, welche durch directe Vereinigung (Addition) einfacherer Bestandtheile sich bilden oder zu bilden scheinen (§. 227). Dieselben werden wegen ihrer gemeinsamen Eigenthümlichkeiten in eine besondere Classe zusammengestellt. Die Eigenschaften der Bestandtheile erscheinen darin weniger verändert, und die Bestandtheile trennen sich leichter wieder als der Regel nach in normalen chemischen Verbindungen. Man stellt sich daher vor, dass die Molecüle derartiger Verbindungen nicht in derselben Weise ein einheitliches Ganzes bilden, wie die Molecüle der normalen chemischen Verbindungen, sondern dass sie aus zwei oder mehreren normalen Molecülen ihrer Bestandtheile sich zusammensetzen, die bei der Verbindung noch eine gewisse Selbständigkeit bewahren. Dieser Vorstellung gemäss werden die fraglichen Verbindungen als Molecülverbindungen oder Molecularverbindungen bezeichnet (vergl. §§. 249, 294, 312 ff.).

Die Bildung von Molecülverbindungen muss die Bestimmung des Moleculargewichtes stören, wenn dieselbe gleichzeitig mit Substitutionsvorgängen stattfindet, wie das Beispiel der sauren Essigsäuresalze genugsam beweist. Man kann jedoch diese Störung vermeiden, indem man die Erfahrung benutzt, dass die Molecularverbindungen nur im flüssigen oder vorzugsweise im festen Aggregatzustande bestandfähig sind. In höheren Temperaturen zersetzen sie sich gewöhnlich in ihre Bestandtheile, bevor sie in den Gaszustand übergehen. Wenn man daher nur unzersetzt flüchtige Derivate mit einander vergleicht, so darf man annehmen, dass darunter keine Molecularverbindungen sind, welche das Moleculargewicht zu gross erscheinen lassen könnten. Und wenn eine vereinzelte nicht ohne Zersetzung flüchtige Verbindung, im Widerspruch mit dem übereinstimmenden Ergebniss zahlreicher anderer Beobachtungen, zu einem grösseren Moleculargewichte führt, so darf man jene Verbindung von der Vergleichung ausschliessen. Das saure Kaliumacetat zersetzt sich bei 200° in Essigsäure und neutrales Salz, und man kennt keine unzersetzt flüchtigen Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung, z. B. keine sauren Aether. Man ist daher wohl berechtigt, jenes Salz als Verbindung anderer Ordnung zu betrachten, und die Zusammensetzung desselben bezüglich der Moleculargewichtsbestimmung der Essigsäure unberücksichtigt zu lassen.

141. Die Verbindungen der organischen Chemie sind häufiger unzersetzt flüchtig als die der anorganischen, und die Molecularverbindungen sind unter den letzteren besonders zahlreich. Die Bestimmung des Moleculargewichtes anorganischer Verbindungen auf chemischem Wege ist darum mit beträchtlich grösseren Schwierigkeiten verknüpft. Man hat zwar auch hier Versuche gemacht, das Moleculargewicht aus Substitutionserscheinungen zu erschliessen. Das Blei bildet z. B. neben dem Chlorid, $PbCl_2$, dem Jodid, PbJ_2, und dem Fluorid, PbF_2, auch intermediäre Verbindungen, wie $PbClJ$ oder $PbClF$. Daraus scheint zu folgen, dass die

Hälfte des Halogens in den Molecülen der erstgenannten Verbindungen durch ein anderes Halogen ersetzt werden kann, und dass daher ein Molecül mindestens zwei Halogenatome enthalte, wie in den gebräuchlichen beigesetzten Formeln angenommen ist. Aber die letzteren Verbindungen, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, könnten auch Molecularverbindungen von Chlorblei mit Jod- oder Fluorblei sein, und in diesem Falle könnten die Molecularformeln der einfachen Halogenverbindungen auch halb so gross sein, trotz der erwähnten Beobachtungen — Aehnlich hat man ein Baryumsalz dargestellt von der Zusammensetzung $Ba(C_2H_3O_2)(NO_3)$, die in der Mitte steht zwischen der Zusammensetzung des Baryumacetates, $Ba(C_2H_3O_2)_2$, und derjenigen des Baryumnitrates, $Ba(NO_3)_2$. Diese Beobachtung würde beweisen, dass die Molecularformeln des Nitrates und des Acetates mindestens so gross sein müssen, als hier angenommen, wenn nur die Möglichkeit ausgeschlossen wäre, dass jene Verbindung mit intermediärer Zusammensetzung nicht eine Molecularverbindung von Acetat und Nitrat sei. — Derartige Substitutionserscheinungen sind aber in der anorganischen Chemie weder mannigfaltig noch häufig genug, um sichere Schlüsse zu gestatten. Man ist darum bei den meisten anorganischen Verbindungen, wie schon bemerkt, darauf angewiesen, die einfachsten mit den Atomgewichten verträglichen Formeln als wahrscheinlichste Molecularformeln anzuerkennen.

142. Die vorangehenden Paragraphen ergeben, dass der Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege beträchtliche Schwierigkeiten überall im Wege stehen. Allein trotz aller Schwierigkeiten muss man doch anerkennen, dass für eine grosse Anzahl von Verbindungen das Moleculargewicht durch die chemischen Eigenschaften derselben mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmt wird. Für die oben speciell angeführten einfachen Wasserstoffverbindungen und ihre zahlreichen Substitutionsproducte, für alle genauer untersuchten Kohlenwasserstoffe, für die wichtigsten Homologen des Alkohols und der Essigsäure, für die meisten Aether und die organischen Verbindungen der Halogene, und für sehr viele andere Verbindungen, die hier nicht zu erwähnen waren, dürfte wohl kaum eine verschiedene Meinung bestehen bezüglich des Moleculargewichtes, auch wenn man von der Benutzung des Avogadro'schen Gesetzes gänzlich absieht. Eine sichere Grundlage zur Beurtheilung der Gültigkeit dieses Gesetzes kann daher wohl auf chemischem Wege gewonnen werden.

$$N:d = V_0:\frac{1}{l_0}.$$

Man hat also danach:

$$N = d . V_0 . l_0;$$

d. h. man erhält das Normalvolumgewicht, indem man die Dampfdichte mit dem constanten für alle Gase gleichen Factor $V_0 . l_0$ multiplicirt. Der numerische Werth dieses Reductionsfactors ist nach den angegebenen Werthen für V_0 und $l_0 = 28{,}87$.

154. Da nach dem Avogadro'schen Gesetze das Normalvolumgewicht gleich dem Moleculargewicht sein soll, so müssen auch die Moleculargewichte den Dampfdichten proportional sein. Der Quotient aus der Dampfdichte in das Moleculargewicht muss für alle Gase und Dämpfe, die sich jenem Gesetze unterordnen, gleich gross sein, und zwar gleich dem Reductionsfactor 28,87, der darum auch als Normalquotient bezeichnet werden kann.

Der Quotient aus der Dampfdichte in die Formelgewichte wurde schon früher häufig benutzt, um die Raumerfüllung gasförmiger Stoffe mit den Formelgewichten zu vergleichen, ehe man das Avogadro'sche Gesetz in seinem ganzen Umfange und die Bedeutung der Moleculargewichte erkannt hatte. Der Quotient aus der Dampfdichte in die alten Formelgewichte ergab sich aber nicht immer gleich gross. Dividirt man z. B. mit der Dampfdichte des Wassers 0,623 in das Gewicht, welches der früher gebrauchten Formel $HO = 9$ entspricht, so findet man eine Zahl, die der Hälfte des Normalquotienten 14,44 nahe kommt. Wendet man dieselbe Betrachtung auch auf die Elemente und deren sogenannte Aequivalentgewichte an, z. B. auf den Sauerstoff $O = 8$ mit der Dichte 1,108, so findet man als Quotienten $^1/_4$ von $28{,}87 = 7{,}22$. Aehnliches ergiebt sich in allen Fällen, wo das angewandte Formelgewicht nicht mit dem heutigen Moleculargewichte übereinstimmt. Die Grösse der Quotienten lässt unmittelbar erkennen, dass diesen Formelgewichten nur die Hälfte oder ein Viertel des Normalvolums entspricht, je nach dem stets einfachen Verhältnisse zum Moleculargewichte. Um diese Unterschiede in der Raumerfüllung auszudrücken, setzte man das Volum von einem Aequivalentgewichte Sauerstoff ($O = 8$) gleich eins, und sagte, ein Formelgewicht Wasser, $HO = 9$, oder ein Aequivalentgewicht Wasserstoff, $H = 1$, entspreche 2 Volumen, oder ein Formelgewicht des Chlorwasserstoffs, $HCl = 36{,}5$, oder einer anderen Verbindung, deren früher angenommenes Formelgewicht mit dem heutigen Moleculargewichte übereinstimmt, entspreche 4 Volumen. Nach der Auffassung mancher Chemiker gab es auch Verbindungen, deren Formelgewicht 8 Volume annimmt, wie bei den Ausnahmen vom Avogadro'schen Gesetze (§. 162) zu besprechen sein wird. Heute werden im Allgemeinen die fraglichen Unterschiede in der Raumerfüllung gasförmiger Stoffe nicht mehr anerkannt. Das Avogadro'sche Gesetz hat sie verdrängt. Die ältere Auffassung findet sich aber doch noch hier und da in Gebrauch, weshalb sie auch hier zu erwähnen war.

155. Der Reductionsfactor, mit welchem die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte multiplicirt werden muss, um das Normalvolumgewicht zu erhalten, findet sich durch entsprechende Rechnung $= 2$, d. h.

die Normalvolumgewichte und folglich auch die Moleculargewichte nach Avogadro's Gesetz, sind stets doppelt so gross als die auf Wasserstoff bezogenen Dampfdichten. Diese einfache Beziehung war die Veranlassung, als Maassstab für die Grösse der Dampfdichte statt der Luft den Wasserstoff zu wählen, welch' letzterer ohnehin schon die Einheit der Atomgewichte abgiebt. Dem Bedürfnisse des Chemikers, der aus der Dampfdichte hauptsächlich nur auf das Moleculargewicht schliessen will, ist dadurch auf halbem Wege entgegengekommen. Oefter nennt man auch die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte selbst Normalvolumgewicht oder Volumgewicht.

156. Wenn wir nun das Ergebniss der vorhergehenden Erörterungen zusammenfassen, so besagt das Avogadro'sche Gesetz, dass das Moleculargewicht eines jeden Stoffes, der sich in möglichst vollkommenem Gaszustande befindet, gleich sei dem Normalvolumgewichte, d. h. gleich derjenigen Gewichtsmenge, welche einem Normalvolum entspricht. Unter einem Normalvolum ist dabei das Volum verstanden, welches ein Moleculargewicht eines idealen Gases bei dem Drucke und der Temperatur der Beobachtung annehmen würde. Man findet das Normalvolumgewicht, indem man das beobachtete specifische Gewicht mit dem entsprechenden Normalvolum multiplicirt, oder auch indem man die Dampfdichte mit einem für alle Gase gleichen Factor vermehrt.

157. Ehe man nun von diesen Sätzen zur Bestimmung unbekannter Moleculargewichte Gebrauch machen darf, muss nachgewiesen werden, dass das Normalvolumgewicht in der That mit dem Moleculargewichte übereinstimmt, in allen Fällen, wo das letztere bereits auf anderem Wege bekannt ist. In der folgenden Tabelle sind zu diesem Zwecke für eine Reihe von Verbindungen die Moleculargewichte mit den (auf Luft bezogenen) Dampfdichten und den daraus berechneten Normalvolumgewichten zusammengestellt. Das Moleculargewicht aller angeführten Verbindungen ergiebt sich aus ihren chemischen Eigenschaften mit möglichst grosser Wahrscheinlichkeit, wie für die meisten im vorhergehenden Capitel beispielsweise gezeigt wurde. Man wird deutlich erkennen, dass diejenigen Gewichtsmengen, welche den Raum eines Normalvolums erfüllen, in der That stets demjenigen Werthe des Moleculargewichtes am nächsten kommen, welcher auch nach den chemischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. In der letzten Spalte der Tabelle ist das Verhältniss der Normalvolumgewichte zu den Moleculargewichten, $M : N$, angegeben oder, mit anderen Worten, die von den Moleculargewichten wirklich erfüllten Räume, wenn das Normalvolum als Einheit genommen wird. Diese Räume sollten nach dem Avogadro'schen Gesetze alle gleich gross, gleich 1 sein. Die angegebenen Zahlen lassen unmittelbar erkennen, mit welcher Annäherung diese Gleichheit besteht.

Name der Verbindung	Molecular- Formel	Molecular- Gewicht $= M$	Dampfdichte, auf Luft bezogen	Normal-Volumgewicht $= N$	Volum des Moleculargewichts $\frac{M}{N}$
Chlorwasserstoff . . .	HCl	36,5	1,247	36,0	1,014
Bromwasserstoff . . .	HBr	81,0	2,73	78,8	1,028
Jodwasserstoff	HJ	128	4,443	128,3	0,997
Wasser	H_2O	18	0,625	18,0	1,000
Schwefelwasserstoff .	H_2S	34	1,179	34,0	1,000
Ammoniak	NH_3	17	0,5967	17,2	0,988
Aethylamin	$NH_2(C_2H_5)$	45	1,594	46,0	0,978
Anilin	$NH_2(C_6H_5)$	93	3,21	92,7	1,003
Triphenylamin . . .	$N(C_6H_5)_3$	245	8,48	244,8	1,001
Sumpfgas	CH_4	16	0,557	16,1	0,996
Chlormethyl	CH_3Cl	50,5	1,736	50,1	1,008
Chloroform	$CHCl_3$	119,5	4,215	121,7	0,982
Tetrachlorkohlenstoff .	CCl_4	154	5,3	153	1,007
Siliciumchlorid . . .	$SiCl_4$	170	5,94	171,5	0,991
Aethylen	C_2H_4	28	0,978	28,2	0,993
Perchloräthylen . . .	C_2Cl_4	166	5,82	168,0	0,988
Aethylenchlorid . . .	$C_2H_4Cl_2$	99	3,46	100,0	0,990
Aethan	C_2H_6	30	1,075	31,0	0,968
Aethylchlorür	C_2H_5Cl	64,5	2,219	64,1	1,006
Diäthyl	C_4H_{10}	58	2,01	58,0	1,000
Aethylamyl	C_7H_{16}	100	3,52	101,7	0,983
Benzol	C_6H_6	78	2,675	77,2	1,010
Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	236	8,16	235,6	1,002
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154	5,34	154,2	0,998
Perchlordiphenyl . .	$C_{12}Cl_{10}$	499	17,43	503	0,992
Methylalkohol	CH_4O	32	1,11	32,0	1,000
Aethylalkohol	C_2H_6O	46	1,613	46,6	0,987
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	3,14	90,6	0,972
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	74	2,565	74,0	1,000
Aethylmethyläther .	C_3H_8O	60	2,16	62,3	0,963
Aethylamyläther . .	$C_7H_{16}O$	116	4,04	116,6	0,995
Aldehyd	C_2H_4O	44	1,532	44,2	0,996
Ameisensäure	CH_2O_2	46	1,59	45,9	1,002
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	2,122	61,3	0,979
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	3,10	89,5	0,983
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	3,66	105,7	0,965
Aethylformiat	$CH(C_2H_5)O_2$	74	2,573	74,3	0,996
Methylacetat	$C_2H_3(CH_3)O_2$	74	2,563	74,0	1,000
Butylacetat	$C_2H_3(C_4H_9)O_2$	116	4,07	117,6	0,986
Amylacetat	$C_2H_3(C_5H_{11})O_2$	130	4,46	128,7	1,010
Methylbutyrat . . .	$C_4H_7(CH_3)O_2$	102	3,5	101,0	1,010
Essigsäureanhydrid .	$C_4H_6O_3$	102	3,47	100,2	1,017
Benzoesäure	$C_7H_6O_2$	122	4,20	121,2	1,006
Benzoylchlorid . . .	C_7H_5OCl	140,5	4,9	141,5	0,993
Aethylbenzoat	$C_7H_5(C_2H_5)O_2$	150	5,41	156,2	0,960

158. Die vorstehende Tabelle zeigt zunächst im Allgemeinen, durch einen Blick auf die letzte Spalte, dass die Räume, welche von den Moleculargewichten verschiedenartigster gasförmiger Stoffe unter gleichen Umständen erfüllt werden, wirklich nahezu gleich gross sind. Von der Grösse des Moleculargewichtes oder von der Anzahl der Atome im Molecüle erweist sich die Raumerfüllung im Gaszustande gänzlich unabhängig. Die kleinsten wie die grössten Moleculargewichte erfüllen gleich grosse Räume, wie z. B. in den angeführten homologen Reihen der Alkohole und der Fettsäuren unmittelbar ersichtlich ist, oder noch besser bei den in der Tabelle aufgeführten Kohlenwasserstoffen, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_4H_{10}, C_6H_6, C_7H_{16}, $C_{12}H_{10}$. Die Moleculargewichte, welche diesen Formeln entsprechen, wachsen von 16 bis 154, auf nahezu das Zehnfache des kleinsten. Aber in demselben Verhältnisse wachsen auch die Dampfdichten oder die Normalvolumgewichte, und die Volume, welche den so verschieden grossen Gewichtsmengen entsprechen, sind daher gleich gross. — Das grösste in der Tabelle angeführte Moleculargewicht, dasjenige des Perchlordiphenyls, $C_{10}Cl_{12} = 499$, ist über 30 mal grösser als das kleinste ($CH_4 = 16$), und doch entsprechen beide im Gaszustande unter gleichen Umständen gleich grossen Volumen, wie es das Avogadro'sche Gesetz verlangt. — Es fällt nicht schwer, auch Beispiele aufzusuchen, wo umgekehrt Verbindungen von gleichem Moleculargewichte, trotz ihrer sonst ganz verschiedenen Eigenschaften, gleich grosse Dampfdichte haben. Ameisensäure ($CH_2O_2 = 46$) und Aethylalkohol ($C_2H_6O = 46$) oder Essigsäureanhydrid ($C_4H_6O_3 = 102$) und Valeriansäure ($C_5H_{10}O_2 = 102$) bestätigen nach dieser Richtung das Avogadro'sche Gesetz.

159. Im Einzelnen beweist die Tabelle die Uebereinstimmung des Avogadro'schen Gesetzes mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung zuerst für die einfachen Wasserstoffverbindungen und die Substitutionsproducte derselben, deren Moleculargewichte in §§. 135 und 136 besprochen wurden. Es erfüllen z. B. den gleichen Raum die Gewichtsmengen, welche den Formeln HCl, H_2O, NH_3 und CH_4 entsprechen. Das Wasser mit der älteren Formel $HO = 9$ würde nur die Hälfte dieses Volums einnehmen und sich dem Avogadro'schen Gesetze nicht fügen. — Den gleichen Raum wie $H_2O = 18$ erfüllen ferner die Moleculargewichte der Alkohole, der einfachen und gemischten Aether, der Säuren und Säureanhydride, die wir als Substitutionsproducte des Wassers (§. 135) kennen lernten. Nach der älteren Auffassung, und ehe man die Beziehungen dieser Stoffe zu einander näher kannte, war das Volum der Formelgewichte bei Aethern und Säureanhydriden nur halb so gross als bei den Alkoholen und Säuren. Der Nachweis, dass die Molecularformel der ersteren aus chemischen Gründen verdoppelt werden müsse, bildete daher eines der wichtigsten Argumente für die Richtigkeit des Avogadro'schen Gesetzes.

Die Tabelle zeigt ferner, dass die Moleculargewichte analoger Verbindungen gleiche Räume erfüllen, wenn man die Molecularformeln so schreibt, dass sie dieser Analogie Rechnung tragen. H_2S erfüllt z. B. denselben Raum wie H_2O, oder $SiCl_4$ wie CCl_4. — Ebenso erkennt man aus den Angaben für die homologen Fettsäuren, dass nur diejenigen Moleculargewichte, welche in die homologen Reihen passen, dem Avogadro'schen Gesetze genügen (§. 139).

Zahlreiche Beispiele der Tabelle beweisen auch, dass diejenigen Molecularformeln die Gewichte gleicher Gasvolume darstellen, welche den wahrscheinlichen genetischen Zusammenhang anschaulich machen (§. 137). Gleiche Räume erfüllen z. B. CH_4, CH_3Cl, $CHCl_3$ und CCl_4, oder NH_3, $NH_2(C_2H_5)$ und $N(C_6H_5)_3$, oder $C_2H_4O_2$ (Essigsäure) und $C_2H_3(C_2H_5)O_2$ (Essigsäureäthyläther), oder C_2H_6O (Alkohol), C_2H_4O (Aldehyd) und $C_2H_4O_2$ (Essigsäure).

160. Es ist selbstverständlich nicht thunlich, das ganze Beweismaterial für die Uebereinstimmung des Avogadro'schen Gesetzes mit den chemischen Thatsachen hier vorzuführen. Es muss genügen darauf hinzuweisen, was die Geschichte der Chemie lehrt. Nachdem einmal in einigen der wichtigsten Fälle die bis dahin mangelnde Uebereinstimmung durch chemische Untersuchung hergestellt war, und dadurch die auf chemischem Wege bestimmten Moleculargewichte (sammt den daraus gezogenen Schlüssen auf die Atomgewichte, namentlich des Sauerstoffs) auf anderem Wege Bestätigung fanden, wurde es möglich in immer wachsender Zahl Moleculargewichtsbestimmungen auf chemischem Wege auszuführen mit immer grösserer Sicherheit, weil man sich dabei auf die Analogie mit den schon bekannten Molecularformeln und auf die bekannten Atomgewichte stützen konnte. Andererseits wurden die Methoden der Dampfdichtebestimmung verbessert und vereinfacht, so dass sie für eine immer grössere Anzahl, namentlich bei höherer Temperatur flüchtiger Verbindungen angewendet werden konnten. Für viele Verbindungen, für welche durch chemische Untersuchungen das Moleculargewicht längst mit grosser Wahrscheinlichkeit feststand, konnte dadurch die Uebereinstimmung mit dem Avogadro'schen Gesetze bestätigt werden und für viele andere gab die Dampfdichtebestimmung Anlass zu neuen Untersuchungen über das Moleculargewicht auf chemischem Wege, welche den Mangel der Uebereinstimmung beseitigten. Im Laufe der Zeit ergaben diese Arbeiten allerdings einige Ausnahmen von dem Avogadro'schen Gesetze, die weiter unten zu erwähnen und zu erklären sein werden. Aber in überwältigender Mehrheit boten sich die Fälle dar, wo diejenige Molecularformel, welche der Gesammtheit der chemischen Eigenschaften am besten entsprach, zugleich auch dem Normalvolumgewichte am nächsten kam. Da für die verhältnissmässig wenigen Ausnahmefälle genügende und fast allgemein acceptirte Erklärungen gefunden sind (§. 161 ff.), so kann man hinzufügen, dass in keinem bekannten Falle dem Avogadro'schen Gesetze durch chemische Thatsachen widersprochen wird. Man ist daher jetzt wohl berechtigt anzuerkennen, dass die Normalvolumgewichte gleich den Moleculargewichten sind, oder mit anderen Worten, dass die Molecüle flüchtiger Verbindungen im Gaszustande mit den kleinsten chemisch wirkenden Theilchen dieser Verbindungen identisch sind, und dass gleiche Räume bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleichviel solcher Molecüle enthalten. Die hohe Wahrscheinlichkeit, die diesem Satze aus anderen Gründen zukommt, auf welche bereits in §. 122 hingewiesen ist, wird also durch die chemischen Untersuchungen aufs Schönste bestätigt.

161. Die obige Tabelle bestätigt indessen auch, dass die Uebereinstimmung zwischen dem Moleculargewicht und dem Normalgewicht immer nur eine angenäherte ist. Es genügt eben kein Dampf in aller Strenge dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, und überdies sind alle Methoden der Volumgewichtsbestimmung mit erheblichen Beobachtungsfehlern behaftet. Die relativ kleinen Differenzen in der Tabelle, die in den äussersten Fällen nur wenige Procente der Moleculargewichte betragen, können daher unseren Glauben an die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes nicht beeinträchtigen.

Unter Umständen können aber allerdings manche Dämpfe sich so weit von dem vollkommenen Gaszustande entfernen, dass jene Gesetze auch nicht mehr annähernd befriedigt werden. Das Normalvolumgewicht der Essigsäure z. B. fand sich bei $128^0 = 88{,}9$, d. h. nahezu $^3/_2$ mal so gross, als das Moleculargewicht nach der Formel $C_2H_4O_2 = 60$. Demnach müsste entweder die Formel der Essigsäure, entgegen allen chemischen Eigenschaften derselben, $C_3H_6O_3 = 90$ geschrieben werden, oder das Avogadro'sche Gesetz wäre in diesem Falle ungültig — wenn der Essigsäuredampf bei 128^0 im vollkommenen Gaszustande sich befände. Es zeigt sich aber bei näherer Untersuchung, dass letztere Voraussetzung nicht zutrifft. Das Normalvolumgewicht der Essigsäure ändert sich bei 128^0 ganz beträchtlich mit der Temperatur. Man findet dasselbe z. B. bei $160^0 = 73{,}6$, und bei $254^0 = 61{,}5$. Erst dieser letztere Werth, welcher dem Moleculargewichte 60 hinlänglich nahe kommt, bleibt bei weiterer Steigerung der Temperatur merklich constant. Ebenso verändert sich das Volumgewicht der Essigsäure mit dem Druck. Die obigen Angaben gelten für den Druck einer Atmosphäre = 760 mm. Unter einem Druck von nur 30 mm findet sich aber das Normalvolumgewicht schon bei 130^0 dem Moleculargewichte nahe gleich 60,9.

Die Essigsäure siedet bei etwa 120^0 unter Atmosphärendruck und die Temperatur von 128^0, für welche das zuerst angeführte Normalvolumgewicht gilt, ist daher von dem Siedepunkte nicht sehr weit entfernt. Es ist aber eine ganz allgemeine Erscheinung, dass die Dämpfe in der Nähe des Siedepunktes sich mehr von dem vollkommenen Gaszustande entfernen als bei höheren Temperaturen. Als Beispiel mögen die folgenden Angaben für das Wasser angeführt sein:

Bei den Temperaturen	109^0	129^0	175^0	200^0
ist die Dampfdichte des Wassers . .	0,653	0,633	0,625	0,626
entsprechend d. Normalvolumgewicht	18,8	18,3	18,0	18,1

Von 175 bis 200^0 (und darüber) bleibt also das Volumgewicht des Wassers merklich constant und entspricht dem Moleculargewichte $H_2O = 18$, so genau als irgend zu erwarten ist. Bei diesen Temperaturen gehorcht der Dampf dem Gay-Lussac-Mariotte'schen wie dem Avogadro'schen Gesetze sehr gut. Vom Siedepunkte aufwärts bis gegen 175^0 aber ist das Normalvolumgewicht des Wassers veränderlich und zugleich grösser als das Moleculargewicht. Bei dem Wasserdampf unter gewöhnlichem Druck ist freilich der Unterschied bei Weitem nicht so gross als bei der Essigsäure. Unter grösserem Drucke aber und bei entsprechend höheren Temperaturen zeigen sich auch bei dem Wasserdampf, und wahrscheinlich bei allen anderen Dämpfen, Abweichungen von dem voll-

kommenen Gaszustande, die so gross und grösser sind als bei dem Dampf der Essigsäure. Wenn man z. B. Aetherdampf unter einem Drucke von 37 Atmosphären hinreichend hoch erhitzt, um die Verdichtung zur Flüssigkeit zu verhindern, auf ca. 187°, so wird sein Volumgewicht nahezu dreimal so gross als bei gewöhnlichem Drucke und weit genug vom Siedepunkte, wo er dem Gay-Lussac-Mariotte'schen und Avogadro'schen Gesetze genügt. Selbst bei gewöhnlich gasförmigen Stoffen, z. B. bei der Kohlensäure, hat man unter starkem Drucke ähnlich grosse Abweichungen von den Gesetzen des vollkommenen Gaszustandes gefunden. Aber umgekehrt lehren alle Erfahrungen, dass durch hohe Temperatur, fern vom Siedepunkte, und durch niedrigen Druck alle Dämpfe dem vollkommenen Gaszustande genähert werden, und wenn derselbe erreicht ist, d. h. wenn das Volumgewicht hinlänglich constant geworden ist, verschwinden stets auch alle solche Ausnahmen von dem Avogadro'schen Gesetze, wie sie für die Essigsäure beispielsweise erwähnt wurden.

162. Noch ein anderer Umstand kann jedoch, besonders bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken, scheinbare Ausnahmen vom Avogadro'schen Gesetze veranlassen — eine chemische Zersetzung nämlich, die gleichzeitig mit der Verdampfung beim Erhitzen des Dampfes eintritt, so dass man statt der Dichte eines homogenen Dampfes diejenige eines Gasgemisches beobachtet.

Ein Irrthum kann in dieser Hinsicht nicht eintreten, wenn die Zersetzung eine dauernde ist, wenn sich nach der Abkühlung und Verdichtung die Zersetzungsproducte des Dampfes deutlich erkennen lassen. Es giebt aber schwierigere Fälle, die viele Verwirrung angerichtet haben, wo bei der Abkühlung aus den gasförmigen Zersetzungsproducten die ursprüngliche Verbindung sich wieder herstellt, ohne eine Spur der Zersetzung zu hinterlassen — wo man thatsächlich erst durch die abnorme Dampfdichte auf die Zersetzung aufmerksam geworden ist. Der Dampf des Salmiaks z. B. zeigt die Dichte 0,93, die sich, so viel bekannt, mit Druck und Temperatur nicht wesentlich ändert. Nach dieser Zahl wäre aber das Normalvolumgewicht 26,7, während das Gewicht der gebräuchlichen Molecularformel des Salmiaks, NH_4Cl, ungefähr doppelt so viel, $= 53,5$, beträgt. Zu dieser Molecularformel gelangt man durch die Annahme, dass ein Molecül Salmiak entstehe durch Vereinigung von einem Molecül Ammoniak, NH_3, mit einem Molecül Chlorwasserstoff, HCl. Nach jenem Volumgewichte aber müsste man schliessen, wenn das Avogadro'sche Gesetz gültig bleiben soll, dass aus denselben Mengen der Bestandtheile zwei Molecüle Salmiak sich bildeten und dass folglich die Molecularformel des Salmiaks nur halb so gross sei. Die Halbirung jener Formel würde jedoch, namentlich wegen der Atomgewichte des Stickstoffs und des Chlors, auf erhebliche Schwierigkeiten stossen und ist wohl niemals ernstlich als Ausweg vorgeschlagen worden.

Lässt man das Avogadro'sche Gesetz beiseite, so kann man annehmen, dass das Formelgewicht des Salmiaks ($NH_4Cl = 53,5$) und anderer ähnlich sich verhaltender Verbindungen ausnahmsweise im Gaszustande 8 Vol. entspreche, im Sinne des §. 154 — eine Annahme, die in der That noch immer einzelne Anhänger hat.

Die Uebereinstimmung mit dem Avogadro'schen Gesetze stellt sich aber ohne Weiteres ein, sobald man zugiebt, dass der Salmiak nicht unzersetzt in den Gaszustand übergehe, dass vielmehr, was uns als Salmiakdampf erscheint, ein Gemisch der gasförmigen Bestandtheile ist, Ammoniak und Chlorwasserstoff, welche sich bei der Abkühlung und Condensation jedesmal wieder vollständig zu Salmiak vereinigen. Denn wenn der Dampf von einem Moleculargewicht Salmiak ein solches Gemisch ist von einem Moleculargewicht Ammoniak und einem Moleculargewicht Chlorwasserstoff, wie es der Zusammensetzung nach sein müsste, so muss jene Dampfmenge den Raum von zwei Normalvolumen erfüllen, und das Gewicht eines Normalvolums muss gerade so gross sein als es gefunden wurde, nämlich gleich dem arithmetischen Mittel der Normalvolumgewichte jener beiden Zersetzungsproducte $= \frac{17 + 36,5}{2} = 26,7$.

163. Ein solches Gasgemisch lässt sich stets nur schwierig von einem homogenen Dampfe unterscheiden. Die Zersetzung des Salmiaks bei der Verdampfung blieb daher lange Zeit unbekannt und die abnorme Dampfdichte desselben war ein Hinderniss für die Anerkennung des Avogadro'schen Gesetzes. Heute kennt man aber gewichtige Gründe genug, die eine solche Zersetzung zweifellos machen. Der Salmiakdampf verhält sich z. B. bei der Diffusion wie ein Gemisch von Ammoniak und Chlorwasserstoff. Es trennen sich die beiden Gase von einander in Folge ihrer ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit. — Ferner ist die Wärmemenge, welche bei der Bildung von festem Salmiak aus Ammoniak und Chlorwasserstoff frei wird, ebenso gross als die sog. latente Dampfwärme des Salmiaks, welche derselbe beim Uebergange in den Gaszustand aufnimmt. Es kann daraus nach den Grundsätzen der Thermochemie ebenfalls geschlossen werden, dass mit der Verdampfung gleichzeitig eine Zersetzung in jene Bestandtheile eintritt.

164. Wie der Salmiak, so verhalten sich noch manche andere Verbindungen: das Normalvolumgewicht derselben im Gaszustande stimmt nicht mit dem wahrscheinlichsten Moleculargewicht überein; aber sie lassen deutliche Spuren einer Zersetzung erkennen, und wenn man annimmt, der Dampf sei ein Gemisch gewisser Zersetzungsproducte, so ordnen sie sich leicht dem Avogadro'schen Gesetze unter. In dieser Weise verhalten sich z. B. fast sämmtliche Verbindungen des Stickstoffs, die aus Ammoniak oder aus Substitutionsproducten desselben durch directe Vereinigung mit anderen Bestandtheilen, mit Chlor-, Brom oder Jodwasserstoff, mit Schwefelwasserstoff, mit Kohlensäure etc. entstehen; ebenso die analogen Verbindungen des Phosphors, des Arsens etc. Das Phosphorpentachlorid, PCl_5, zerlegt sich z. B. in Phosphortrichlorid und Chlor, und die grünliche Farbe des letzteren lässt dabei die Zersetzung deutlich sichtbar werden. — Aber auch Verbindungen anderer Art zeigen dieselbe Erscheinung. Das Amylenbromhydrat (Methylisopropylcarbinolbromid), $C_5H_{11}Br$, zerlegt sich in Amylen, C_5H_{10}, und Bromwasserstoff, das Chloralhydrat, C_2HCl_3O,H_2O, in Chloral und Wasser, die Schwefelsäure in Wasser und das Anhydrid SO_3, das Quecksilberchlorür wahrscheinlich in Quecksilber und Chlorid etc.

165. Man bezeichnete eine solche Zersetzung durch die Wärme, die durch Abkühlen wieder rückgängig gemacht wird, mit besonderem Namen als „Dissociation“. Die Dissociationserscheinungen werden im II. Abschnitte (§. 522 ff.) ausführlich zu besprechen sein. Hier muss nur vorläufig noch erwähnt werden, dass sich die Dissociation nicht immer beim Verdampfen sofort über die ganze Masse des Dampfes erstreckt. Häufig verflüchtigt sich ein Theil der Verbindung unzersetzt und mischt sich mit den Zersetzungsproducten, so dass die Dampfdichte gar keine einfache Beziehung zu dem Moleculargewicht mehr erkennen lässt. Die Zersetzung schreitet aber in solchen Fällen mit steigender Temperatur fort, bis bei genügend hohen Wärmegraden der Dampf nur noch ein Gemisch der Zersetzungsproducte enthält. Das Volumgewicht ändert sich in Folge dessen mit der Temperatur und wird erst constant, wenn die Zersetzung vollendet ist. Beispiele dieser Art bieten u. A. das Phosphorpentachlorid, die Schwefelsäure und namentlich das Amylenbromhydrat. Letztere Verbindung geht sogar bei gewöhnlichem Drucke völlig unzersetzt in den Dampfzustand über und zeigt nicht weit über dem Siedepunkte das Volumgewicht, welches der Formel $C_5H_{11}Br$ entspricht. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung beginnt die Dissociation, die schliesslich, wenn sie sich über die ganze Masse erstreckt, das Volumgewicht nur noch halb so gross erscheinen lässt als das Moleculargewicht der unzersetzten Verbindung.

Veränderlichkeit des Volumgewichts kann also durch zwei verschiedenartige Ursachen hervorgebracht werden: durch unvollkommenen Gaszustand oder durch Dissociation. Sie ist jedoch immer ein Zeichen, dass sich der Dampf in abnormem Zustande befindet. Die ungestörte Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes kann man nur bei constantem Volumgewicht erwarten.

166. Die erörterten Ausnahmen von dem Avogadro'schen Gesetze bestätigen sonach bei näherer Untersuchung nur die Ueberzeugung von der Gültigkeit desselben für alle Dämpfe mit normalen Eigenschaften. Wir können daher jetzt von dem Gesetze Gebrauch machen, um das unbekannte Moleculargewicht eines flüchtigen Stoffes nach dem Normalvolumgewicht seines Dampfes zu bestimmen, wenn der Stoff unzersetzt verdampft und der Dampf hinreichend nahe dem vollkommenen Gaszustande gebracht werden kann.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes nach diesen Grundsätzen wird dadurch nicht gestört, dass das Normalvolumgewicht in Folge der Beobachtungsfehler und der bleibenden kleinen Abweichungen von dem vollkommenen Gaszustande niemals völlig mit dem Moleculargewicht übereinstimmt. Denn man hat für den genauen Werth des Moleculargewichtes stets einen Anhaltspunkt an dem Gewichte der Formel, welche die empirische Zusammensetzung der betreffenden Verbindung in einfachster Weise darstellt. Von diesem Formelgewichte muss das Moleculargewicht jedenfalls ein einfaches Multiplum sein (§. 127). Eine verhältnissmässig rohe Volumgewichtsbestimmung reicht deshalb meistens aus, um zu entscheiden, welches Multiplum als Moleculargewicht zu nehmen sei. Die Fehlerhaftigkeit des Volumgewichtes wird, sobald sie nur gewisse Grenzen nicht überschreitet, durch die Analyse mit Hülfe der

stöchiometrischen Gesetze leicht corrigirt. — Das Gewicht eines Normalvolums Kohlensäure z. B., deren Dichte bei 0° = 1,529 gefunden wurde, ist demnach 1,529 . 28,87 = 44,14. Das Moleculargewicht muss aber zu dem Formelgewichte CO_2 = 44 in einfachem Verhältnisse stehen und jenes Normalvolumgewicht lässt nicht den mindesten Zweifel, dass dieses Formelgewicht selbst gleich dem Moleculargewicht ist. Denn die Differenz beträgt bei dieser Annahme nur circa $^1/_{400}$, und würde bei jeder anderen möglichen Annahme bedeutend grösser werden als die zulässigen Beobachtungsfehler. — In den meisten Fällen der Praxis dürfen die Differenzen erheblich grösser sein als in dem Beispiel der Kohlensäure, weil es sich gewöhnlich nur um die Entscheidung zwischen einigen wenigen weit aus einander liegenden Werthen handelt, die nach den chemischen Eigenschaften allein als Moleculargewichte zulässig erscheinen. Bei dem Indiumchlorid z. B. war die Frage, ob seine Molecularformel $InCl_3$ = 219,5 oder In_2Cl_6 = 439,0 sei. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 7,87, woraus das Normalvolumgewicht 227 folgt. Obgleich nun diese Zahl um 4 Proc. grösser ist als 219,5, so entscheidet sie doch unzweideutig zu Gunsten der Formel $InCl_3$, weil die Differenz gegen die grössere Zahl 439 jedenfalls die erlaubten Grenzen der Beobachtungsfehler weit überschreitet. — Nur in seltenen Fällen liegen die stöchiometrisch möglichen Formelgewichte so nahe an einander, dass die Volumgewichtsbestimmung nicht zwischen denselben entscheiden kann. Für das Reten z. B., einen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung nach der Analyse am einfachsten durch die Formel CH sich darstellt, wird die Dampfdichte 8,28 angegeben, welche zu dem Normalvolumgewichte 240 führt. Dieser Zahl entsprechen aber gleich gut die Formeln $C_{18}H_{18}$ = 234 und $C_{19}H_{19}$ = 247, deren Gewichte kaum weiter von einander differiren, als bei einer so hoch siedenden Substanz, wie das Reten, die Beobachtungsfehler der Normalvolumgewichtsbestimmung wohl betragen könnten. Wenn nicht andere Gründe für die Formel $C_{18}H_{18}$ sprächen, bliebe das Moleculargewicht des Retens unbestimmt.

167. Das Avogadro'sche Gesetz soll nun zunächst angewendet werden zur Bestimmung der Moleculargewichte der Elemente, weil dabei noch einige Schwierigkeiten auftauchen, welche lange Zeit der Anerkennung des Gesetzes im Wege standen.

Das Molecül eines Elementes, d. h. die kleinste Menge desselben, welche sich bei chemischen Reactionen betheiligt, muss nicht nothwendig gleich sein dem Atom, d. h. der kleinsten Menge, die in dem Molecül einer Verbindung des betreffenden Elementes enthalten ist (§. 121). Ein Molecül kann vielmehr aus mehreren gleichartigen Elementaratomen zusammengesetzt sein und die Molecularformel eines unzerlegbaren Stoffes kann dann entsprechend mehrmals das Symbol, welches das Atomgewicht des Stoffes darstellt, enthalten. Das Avogadro'sche Gesetz aber, wenn es überhaupt auf allgemeine Gültigkeit Anspruch macht, muss auch für die Elemente gelten; es muss auch die Moleculargewichte der Elemente zu bestimmen gestatten. A priori wenigstens lässt sich kein Grund angeben, der für die Elemente eine Ausnahme von diesem Gesetz wahrscheinlich machte. Es kann nur fraglich erscheinen, ob die auf Grund des Avogadro'schen Gesetzes ermittelten

Moleculargewichte mit den chemischen Eigenschaften der betreffenden Elemente nicht im Widerspruch sind.

Die folgende Tabelle enthält für alle flüchtigen Elemente die beobachteten Dampfdichten und Normalvolumgewichte, und daneben diejenigen Formeln und Formelgewichte, welche diesen Normalvolumgewichten am besten entsprechen, und welche demgemäss als Molecularformeln und Moleculargewichte der betreffenden Elemente angesehen werden müssen.

Name des Elementes	Dichte auf atm. Luft bezogen	Normal-Volumgewicht	Molecular-Formel und Gewicht	Bemerkungen
Wasserstoff	0,06926	2,00	H_2 = 2	constant bis zu den höchsten beob. Temp.
Sauerstoff	1,1056	31,92	O_2 = 32	
Stickstoff	0,9713	28,04	N_2 = 28	
Chlor	2,45	70,7	Cl_2 = 71	constant bis gegen 600⁰
Brom	5,54	159,9	Br_2 = 160	
Jod	8,72	251,7	J_2 = 254	
Schwefel	6,62	191,1	S_6 = 192	unter 600⁰
„	2,23	64,3	S_2 = 64	über 900⁰
Selen	5,68	164	Se_2 = 158	bei etwa 1400⁰
Tellur	9,08	262	Te_2 = 256	
Phosphor	4,50	130	P_4 = 124	bei den höchsten Temperaturen abnehmend
Arsen	10,65	307	As_4 = 300	
Cadmium	3,94	114	Cd = 112	—
Quecksilber	6,86	198	Hg = 200	constant bei allen beob. Temp.

168. Die Formeln der Tabelle zeigen, dass in der That bei den meisten betrachteten Elementen das Molecül mehrere Atome enthält, sobald man anerkennt, dass die gebräuchlichen Symbole Atomgewichte bedeuten. Nachdem im nächsten Capitel die wahrscheinlichsten Werthe der Atomgewichte festgestellt sind, wird auf die Anzahl der Atome, die bei den einzelnen Elementen ein Molecül zusammensetzen, zurückzukommen sein (§. 182). Aber auch, ohne dass man die Atomgewichte als bekannt voraussetzt, beweisen die Zahlen der Tabelle, dass die nach dem Avogadro'schen Gesetze bestimmten Moleculargewichte der Elemente im Allgemeinen nicht gleich den Atomgewichten sein können. Dies geht vor Allem aus der Erscheinung unzweifelhaft hervor, dass man für mehrere Elemente je nach der Temperatur zu verschiedenen Moleculargewichten geführt wird. Der Schwefeldampf besitzt über seinem Siedepunkte bis gegen 600⁰ hinreichend genau die Eigenschaften eines vollkommenen Gases, um die Bestimmung des Moleculargewichts nach dem Avogadro'schen Gesetze zu erlauben. Seine Dampfdichte ändert sich

nicht wesentlich mit Druck und Temperatur; sie ergiebt sich stets annähernd gleich 6,7, entsprechend einem Moleculargewicht von 192. Bei höheren Temperaturen jedoch wird die Dichte des Schwefeldampfes veränderlich; sie nimmt ab, bis sie gegen 900° nur noch $^1/_3$ des früheren Werthes beträgt. Auf diesem kleineren Werthe bleibt sie nun wieder constant, bis gegen 1500°, so weit die Beobachtungen reichen. Für das Temperaturintervall von 900° bis 1500° ist man daher berechtigt, einen zweiten Werth des Moleculargewichtes anzunehmen = 64, der nur ein Drittel so gross ist als das Moleculargewicht unter 600°. Wenn man einmal die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes anerkennt, so lassen diese Thatsachen keine andere Erklärung zu, als dass die Schwefelmolecüle, welche unter 600° existiren, bei steigender Temperatur eine Dissociation erleiden, eine Spaltung in Schwefelmolecüle von kleinerem Gewicht, die bei etwa 900° vollendet ist (§. 165). Danach muss aber das Schwefelmolecül, bei den niedrigeren Temperaturen wenigstens, aus mehr als einem Atom bestehen, da die Atome für uns untheilbar sein sollen, — und das Moleculargewicht muss grösser sein als das Atomgewicht. — Selen und Tellur scheinen sich ähnlich zu verhalten wie der Schwefel; doch hat man für diese Elemente bei niedrigeren Temperaturen bisher nur eine beträchtliche Aenderung des Normalvolumgewichtes, nicht aber constante Werthe desselben, die bestimmten grösseren Moleculargewichten genau entsprechen, feststellen können.

Sehr bemerkenswerth ist dagegen das Verhalten von Chlor, Brom und Jod. Die Normalvolumgewichte dieser drei Elemente, welche zu den in der Tabelle angegebenen Moleculargewichten führen, sind fast völlig constant von den niedrigsten Temperaturen, bei welchen die Beobachtung möglich ist, bis gegen 900°. Die Anwendbarkeit des Avogadro'schen Gesetzes kann daher nicht bezweifelt werden. Bei noch höheren Temperaturen jedoch, bis gegen 1500°, wird das Normalvolumgewicht veränderlich. Es nimmt ab, und wenn auch nur für das Jod bei den höchsten zugänglichen Temperaturen ein zweiter constanter Werth desselben, welcher der Hälfte des ursprünglichen Moleculargewichtes entspricht, mit Sicherheit constatirt ist, so folgt doch nothwendig, dass mit steigender Temperatur eine Spaltung derjenigen Molecüle eintritt, die unter 900° existiren. Denn eine andere stichhaltige Erklärung für die plötzliche Abnahme des Normalvolumgewichtes, die mit dem Avogadro'schen Gesetze verträglich wäre, lässt sich nicht auffinden. Die Molecüle von Chlor, Brom und Jod müssen daher auch, bei niedrigeren Temperaturen wenigstens, aus mehreren Atomen zusammengesetzt sein.

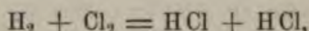
169. Zu dem Schlusse, dass die Moleculargewichte der Elemente, welche dem Avogadro'schen Gesetze genügen, häufig grösser sind als die Atomgewichte, führen aber noch andere Thatsachen. Man kann nämlich öfter constatiren, dass die wohlbekannten Moleculargewichte von Verbindungen kleinere Gewichtsmengen der Elemente enthalten, als die Normalvolumgewichte derselben unverbundenen Elemente.

Das Moleculargewicht des Chlorwasserstoffs z. B. ist nach seinen chemischen Eigenschaften wie nach dem Avogadro'schen Gesetze gleich 36,5, und in dieser Gewichtsmenge sind ein Gewichtstheil Wasserstoff und 35,5 Gewichtstheile Chlor enthalten. Das Normalvolumgewicht des Wasser-

stoffs ist aber = 2 und dasjenige des Chlors = 71, d. h. für beide Elemente doppelt so gross, als die in einem Moleculargewicht Chlorwasserstoff enthaltenen Mengen. Ebenso findet sich in einem Moleculargewicht Wasser, $H_2O = 18$, nur halb so viel Sauerstoff, oder in einem Moleculargewicht Ammoniak nur halb so viel Stickstoff, als in den Normalvolumgewichten dieser Elemente selbst. Ein Molecül jener Verbindungen kann aber nicht weniger als ein Atom eines jeden Elementes enthalten und die Molecüle der Elemente, deren Grösse durch die Normalvolumgewichte bestimmt wird, müssen daher aus mindestens zwei Atomen bestehen. — Ein analoges Resultat ergiebt sich fast überall, wo man derartige Vergleichungen anstellen kann. In den Normalvolumgewichten der meisten flüchtigen Verbindungen des Schwefels, des Phosphors, des Arsens z. B. finden sich kleinere Mengen dieser Elemente, als in den Normalvolumgewichten derselben Elemente im unverbundenen Zustande. Die Molecüle aller dieser Elemente müssen daher mehrere Atome enthalten, da in den Molecülen der Verbindungen nicht Bruchtheile von Atomen angenommen werden können.

170. Man kann sich dieselbe Folgerung noch in etwas anderer Art verdeutlichen. Die Beobachtung lehrt z. B., dass aus einem Volume Chlor und einem Volum Wasserstoff zwei Volume Chlorwasserstoff entstehen. Wenn es nun richtig ist, was das Avogadro'sche Gesetz behauptet, dass gleiche Volume verschiedener Gase (unter gleichen Umständen) gleich viele Molecüle enthalten, so entstehen aus je einem Molecül Chlor und einem Molecül Wasserstoff zwei Molecüle Chlorwasserstoff, deren jedes mindestens ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff enthält. Daher müssen die Molecüle des Chlors und des Wasserstoffs je zwei Atome mindestens enthalten haben.

Der Vorgang der Bildung des Chlorwasserstoffs aus seinen Elementen muss demnach mit Molecularformeln durch die Gleichung dargestellt werden:



$$H_2 + Cl_2 = HCl + HCl,$$

d. h. es wird ein Atom Wasserstoff gegen ein Atom Chlor ausgetauscht. Die Bildung des Chlorwasserstoffs wird nach dieser Auffassung der Einwirkung des Chlors auf organische Wasserstoffverbindungen, z. B. auf Sumpfgas, an die Seite gestellt und die Bestimmung des Moleculargewichtes erscheint ganz analog den Schlüssen aus den Substitutionserscheinungen (§. 131 ff.). Wie Chlormethyl aus Sumpfgas, CH_4, so entsteht Chlorwasserstoff, HCl, aus Wasserstoff, H_2, indem ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt wird. Bei dem Chlormethyl können wir durch die Analyse constatiren, dass $1/4$ des Wasserstoffs in dem Molecül des Sumpfgases bei gleich bleibendem Kohlenstoffgehalt durch Chlor ersetzt ist, und wir schliessen daraus, dass das Molecül des Sumpfgases mindestens vier Atome enthalten muss. Bei dem Chlorwasserstoff führt die Vergleichung der Normalvolumgewichte zu dem Schlusse, dass derselbe aus Wasserstoff entstanden sei, durch Austausch einer Hälfte des Wasserstoffmolecüls gegen Chlor und es folgt daraus ebenso, dass das Wasserstoffmolecül mindestens aus zwei Atomen besteht.

171. Die Annahme, dass die Molecüle der Elemente in der Regel aus mehreren Atomen bestehen, und dass darum die Mole-

culargewichte der Elemente nicht gleich den Atomgewichten sein müssen, ist der einzige Ausweg, um auch die Volumgewichte der gasförmigen Elemente dem Avogadro'schen Gesetze unterzuordnen, und es ist das Hauptverdienst Avogadro's, auf diesen Ausweg zuerst hingewiesen zu haben. Aber jenes Gesetz stützt sich wesentlich auf physikalische Thatsachen und für die Chemiker war die daraus entspringende Ansicht über die Elemente sehr überraschend und fremdartig, noch lange Zeit, nachdem sie zuerst ausgesprochen worden. Sie stand darum auch am längsten der Anerkennung des Gesetzes als Hinderniss entgegen und man hat vielfach in den chemischen Eigenschaften der Elemente nach Gründen für jene Ansicht gesucht. Dabei fanden sich wenigstens keinerlei widersprechende chemische Thatsachen und heute begnügt man sich mit den Argumenten, welche das Avogadro'sche Gesetz liefert. Es mag aber noch hinzugefügt werden, dass die Annahme, es seien die Elementarmolecüle nicht einzelne Atome, zur Erklärung anderer Erscheinungen, z. B. der auffallenden Eigenschaften mancher Elemente im Entstehungszustande (§. 362), oder der Wärmeentwickelung, welche bei der Zerlegung gewisser Verbindungen in die Elemente eintritt (§. 479), wesentliche Dienste leistet.

172. Die Elemente, welche unter gewöhnlichen Umständen gasförmig sind, namentlich Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff eignen sich vorzugsweise zur numerischen Bestimmung des genauen Werthes des Normalvolums (§. 148) und des Verhältnisses zwischen Dampfdichte und Moleculargewicht (§. 154). Sie befolgen am genauesten und in den weitesten Grenzen das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz und es ist einerseits ihr specifisches Gewicht, andererseits der genaue Werth ihres Moleculargewichtes aus stöchiometrischen Untersuchungen (§. 166) am besten bekannt.

Das Moleculargewicht des Wasserstoffes ist jedenfalls eine ganze Zahl, wenn das Atomgewicht desselben gleich 1 gesetzt wird. Für Sauerstoff und Stickstoff müssen die Moleculargewichte Vielfache sein von den in §. 67 angegebenen genauesten Werthen der Verbindungsgewichte $O = 15{,}960$ und $N = 14{,}015$ (bezogen auf $H = 1$). Die genauen Moleculargewichte dieser Elemente sind daher doppelt so gross als die angeführten Zahlen, $= 2$ für Wasserstoff, $= 31{,}920$ für Sauerstoff und $= 28{,}030$ für Stickstoff. Denn annähernd lässt sich leicht constatiren, dass diese Gewichtsmengen denselben Raum erfüllen wie die bekannten Moleculargewichte anderer Stoffe, z. B. des Chlorwasserstoffs, $HCl = 36{,}5$. Das specifische Gewicht der drei genannten Gase in Grammen für ein Liter bei 0° und 760 mm Druck nach den genauesten Angaben ist in folgender Zusammenstellung aufgeführt:

	Molecular-		Specif. Gewicht	Volum eines Moleculargewichtes
	Formel	Gewicht	bei 0° und 760 mm	
Wasserstoff . .	H_2	2	0,08958	22,327
Sauerstoff . .	O_2	31,920	1,4298	22,324
Stickstoff . . .	N_2	28,030	1,2561	22,315

Man sieht, dass die Volume eines Moleculargewichtes der drei Elemente, aus dem specifischen Gewichte berechnet, in der That gleich gross

sind, bis auf Tausendtheile ihres Werthes. Der Mittelwerth 22,32 wurde als Normalvolum angenommen (§. 148). Setzt man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 (§. 67) und dessen Moleculargewicht = 32, so erhöht sich der Werth des Normalvolums auf 22,38.

Das specifische Gewicht der Luft fand sich bei 0° und 760 mm = 1,2932 g pro Liter. Die Dampfdichte der drei genannten Gase, und das Verhältniss desselben zum Moleculargewicht berechnet sich daher wie folgt:

	Dichte d	Moleculargewicht M	$M:d$
Wasserstoff . .	0,06926	2	28,877
Sauerstoff . .	1,1056	31,920	28,870
Stickstoff . . .	0,9713	28,030	28,858

Der Reductionsfactor, welcher die auf Luft bezogene Dampfdichte in Moleculargewichte (Normalvolumgewichte) verwandelt (§. 154), wurde daher dem Mittelwerthe 28,87 gleich gesetzt. Wird durch den Sauerstoff (O = 16) die Einheit der Verbindungsgewichte bestimmt, so ist statt dessen 28,94 zu setzen [1]).

173. Die Anerkennung des Avogadro'schen Gesetzes erleichtert nicht nur die Bestimmung der Moleculargewichte, sondern sie verleiht auch den Molecularformeln eine erhöhte Bedeutung. Dieselben geben jetzt erstens unmittelbar Aufschluss über die Raumerfüllung verschiedener Stoffe im Gaszustande, und zweitens gestatten sie die Volumverhältnisse bei chemischen Reactionen ebenso einfach auszudrücken, als es schon durch die gewöhnlichen älteren Formeln bezüglich der Gewichtsverhältnisse möglich war (§. 71).

Wir nehmen an, dass für alle Moleculargewichte genau gleich grosse Volume im Gaszustande sich ergeben würden, wenn man die specifischen Gewichte oder die Dampfdichten für den ganz vollkommenen Gaszustand bestimmen könnte nach Methoden, die frei von Beobachtungsfehlern sind. Die Grösse des Normalvolums setzen wir aber als bekannt voraus und die Moleculargewichte kennen wir in der Regel viel genauer aus den stöchiometrischen Untersuchungen, als die Normalvolumgewichte sich bestimmen lassen. Wir können daher aus diesen Moleculargewichten, die wir aus den Molecularformeln ablesen, einen genauen Werth des specifischen Gewichtes oder der Dampfdichte, der für den vollkommenen Gaszustand gilt, berechnen.

Das berechnete, sogenannte theoretische, specifische Gewicht eines Gases ist gleich dem Moleculargewicht desselben dividirt durch

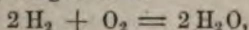
[1]) Es möge zu diesen Zahlenangaben noch Folgendes bemerkt werden. Aus den specifischen Gewichten des Sauerstoffs, des Stickstoffs und der atmosphärischen Luft berechnet sich der Sauerstoffgehalt der letzteren zu 21,34 Volumprocent. Die Zusammensetzung der Luft schwankt aber etwas nach Ort und Zeit, und in der Regel findet sich der Sauerstoffgehalt, also auch das specifische Gewicht der Luft, etwas kleiner. Der kleinste bisher beobachtete Werth war gleich 1,2916, was einem Sauerstoffgehalt von 20,47 Volumprocenten entspricht. Legt man diesen Werth des specifischen Gewichtes der Luft zu Grunde, so wird die Dichte des Sauerstoffs 1,1070, und das Verhältniss der Dichte zum Moleculargewichte (31,92) wäre gleich 28,834. Diese Zahlen lassen erkennen, von welcher Grössenordnung der Einfluss wechselnder Zusammenetzung der Luft auf d[illegible]pfdichte sein kann (§. 152).

das Normalvolum für die betreffenden Umstände. Das Moleculargewicht des Ammoniaks z. B. ist $NH_3 = 17$. Sein theoretisches specifisches Gewicht bei 0° und 760 mm wird daher $17 : 22{,}32 = 0{,}7616$. Gefunden hat man die Zahl 0,7625. Der Unterschied kennzeichnet die Abweichung des Ammoniakgases von dem vollkommenen Gaszustande.

Die theoretische Dampfdichte eines Gases ist gleich dem Moleculargewicht dividirt durch den constanten Reductionsfactor (28,87). Die Dampfdichte des Schwefeltrioxydes z. B. wurde gleich 3,01 gefunden. Daraus berechnet sich das Normalvolumgewicht 86,8, welches dem Gewicht der Formel $SO_3 = 80$ hinlänglich nahe kommt, um dieselbe als Molecularformel zu bestätigen. Die theoretische Dampfdichte berechnet sich demnach zu $80 : 28{,}87 = 2{,}771$. Der beträchtliche Unterschied gegen die beobachtete Dampfdichte rührt zum Theil von dem unvollkommenen Gaszustande unter den Umständen der Beobachtung, zum Theil von Beobachtungsfehlern her.

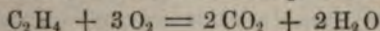
Man pflegt die so berechneten theoretischen Werthe des specifischen Gewichtes oder der Dampfdichte sehr häufig statt der mit grösseren Fehlern behafteten beobachteten Werthe anzuwenden bei Rechnungen, welche das Volumgewicht gasförmiger Stoffe betreffen [1]).

174. Die Reactionsgleichungen, mit Moleculargewichten geschrieben, lassen unmittelbar erkennen, in welchen Volumverhältnissen die reagirenden Stoffe betheiligt sind, da nach dem Avogadro'schen Gesetze jede solche Formel ein Volum darstellt. Die Bildung des Wassers wird durch die Gleichung ausgedrückt:



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O,$$

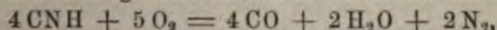
welche, von den Gewichtsmengen abgesehen, aussagt, dass 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserdampf liefern. Die Gleichung:



$$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

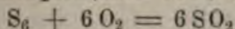
lehrt, dass zur Verbrennung von einem Volum Aethylengas 3 Vol. Sauerstoff nöthig sind, und dass dabei 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf entstehen, etc.

Die Anwendung der Molecularformeln macht die Reactionsgleichungen freilich manchmal complicirter. Die Verbrennung des Cyanwasserstoffs z. B. kann nicht einfacher dargestellt werden als durch die Gleichung:



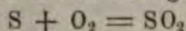
$$4\,CNH + 5\,O_2 = 4\,CO + 2\,H_2O + 2\,N_2,$$

wenn nicht Bruchtheile von Moleculargewichten vorkommen sollen. Die Verbrennung des Schwefeldampfes (unter 600°) müsste durch die Gleichung:



$$S_6 + 6\,O_2 = 6\,SO_2$$

ausgedrückt werden, während die Gleichung:



$$S + O_2 = SO_2$$

die Gewichtsverhältnisse bei der Entstehung des Schwefeldioxydes ebenso gut angeben würde.

---

[1]) Es ist aber ein nicht zu billigender Missbrauch, dass in Lehr- und Nachschlagebüchern neuerdings öfter ausschliesslich das berechnete specifische Gewicht oder die theoretische Dampfdichte angegeben wird, wo man doch nach den wirklich beobachteten Eigenschaften der Stoffe sucht.

175. Man muss **Molecularformeln** schreiben, wo man die Volumverhältnisse in einfachster Weise versinnlichen will. Man muss dieselben auch stets gebrauchen, wo aus einer Reactionsgleichung weitere Schlüsse gezogen werden sollen auf die atomistische Zusammensetzung der Molecüle und die Veränderungen, welche dieselbe bei der Reaction erleidet. Es mag z. B. daran erinnert sein, dass die Molecularformeln allein die Verschiedenheit mancher Stoffe von gleicher procentischer Zusammensetzung symbolisch darzustellen erlauben, z. B. von Essigsäure, $C_2H_4O_2$, und Milchsäure, $C_3H_6O_3$, von Acetylen, C_2H_2, und von Benzol, C_6H_6, oder von gewöhnlichem Sauerstoff, O_2, und Ozon, O_3. Aus diesen Gründen benutzt man heute gewöhnlich die Molecularformeln, auch wo es möglich wäre, die Gewichtsverhältnisse durch einfachere Symbole bequemer auszudrücken.

Wo es **allein** auf die **Gewichtsverhältnisse** ankommt, ohne Rücksicht auf irgend welche theoretische Anschauungen, werden allerdings auch einfachere Symbole benutzt als die Molecularformeln, namentlich für die Elemente. Man ist dazu um so mehr berechtigt, als man für die Mehrzahl aller nichtflüchtiger Stoffe auf die **einfachsten** Formeln, welche den chemischen Eigenschaften genügen, ohnehin verwiesen ist, da man die wahren Molecularformeln nur mit geringer Wahrscheinlichkeit oder gar nicht kennt.

Bestimmung der Atomgewichte.

176. Nachdem in den vorhergehenden Capiteln gezeigt worden ist, wie man die wahrscheinlichsten Werthe der Moleculargewichte bestimmen kann, stehen jetzt alle Wege offen, welche zu der Ermittelung der Atomgewichte führen (§. 116). Wir haben diejenigen Atomgewichte, denen heute die grösste Wahrscheinlichkeit zukommt, schon früher in §. 67 in einer Tabelle zusammengestellt und bisher als Verbindungsgewichte gebraucht. Verbindungsgewichte müssen ja die Atomgewichte in jedem Falle sein (§. 110). Es bleibt jetzt noch nachzuweisen, dass jene Zahlen auch die übrigen Eigenschaften haben, an welchen die Atomgewichte nach den früheren Erörterungen (§. 115 bis 119) zu erkennen sind, und zu untersuchen, mit welcher Sicherheit man dieselben als die wahren Atomgewichte ansehen darf.

177. Als Atomgewicht muss die kleinste Gewichtsmenge eines Elementes angesehen werden, welche in einem Moleculargewicht seiner Verbindungen enthalten ist. Zur Feststellung des Moleculargewichts stehen nun zwar im Allgemeinen zwei Methoden zur Verfügung. Aber die eine derselben, die sich auf die chemischen Eigenschaften der Verbindungen gründet, hat bisher, wie wir gesehen haben, fast nur bei den Verbindungen des Kohlenstoffs zu einem einigermassen sicheren Resultate geführt, weil in den meisten anderen Fällen die Untersuchung der chemischen Eigenschaften nicht weit genug vorgeschritten ist. Die Atomgewichtsbestimmung stützt sich daher fast ausschliesslich auf solche Moleculargewichte, die nach dem Avogadro'schen Gesetze aus der Dampfdichte abgeleitet sind.

Um die Anwendung dieser zweiten Methode zu ermöglichen, muss von den Eigenschaften einer Verbindung nichts weiter bekannt sein, als dass dieselbe unzersetzt in den angenähert vollkommenen Gaszustande übergeführt werden kann. Flüchtige Verbindungen bilden aber sehr viele Elemente, auch wenn sie selbst nicht flüchtig sind, und für manche hat man solche Verbindungen speciell zu dem Zwecke der Atomgewichtsbestimmung dargestellt und untersucht.

178. Freilich genügt streng genommen zur Atomgewichtsbestimmung die Kenntniss des Moleculargewichts einer einzelnen Verbindung nicht, da man unter allen Verbindungen eines Elementes diejenige aufsuchen

soll, welche die kleinste Menge desselben in einem Moleculargewichte enthält.

Aber doch bietet schon eine Verbindung eines Elementes mit bekanntem Moleculargewicht Anhaltspunkte zur Ermittelung des Atomgewichts. Denn ein Molecül einer Verbindung kann niemals Bruchtheile eines Atoms enthalten. Das Atomgewicht kann daher nicht grösser sein als die Gewichtsmenge des Elementes, die in dem Moleculargewicht irgend einer seiner Verbindungen gefunden wird. Nun muss zwar diese Gewichtsmenge nicht nothwendig gleich dem Atomgewicht sein, weil das Molecül möglicherweise mehrere Atome enthalten kann. Aber sie kann in jedem Falle nur ein ganzzahliges Multiplum des Atomgewichtes sein. — Ein Zweifel, ob die kleinste Menge eines Elementes, die in den bekannten Moleculargewichten seiner Verbindungen vorkommen, das Atomgewicht selbst oder ein Multiplum desselben ist, bleibt auch in solchen Fällen, wo man viele Verbindungen des Elementes kennt. Denn es wäre denkbar, dass die sämmtlichen bekannten Verbindungen zwei oder mehr Atome des betreffenden Elementes im Molecül enthielten, und dass später noch Verbindungen entdeckt würden, die weniger enthalten. Aber je mehr Verbindungen eines Elementes untersucht sind, desto eher wird man für eine oder einige darunter erwarten dürfen, dass ihre Molecüle nur ein Atom enthalten, — desto wahrscheinlicher wird also das ermittelte Atomgewicht sein.

Es wurde bei Betrachtung der Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege gezeigt, wie man häufig aus den chemischen Eigenschaften einer Verbindung erkennen kann, dass dieselbe mehrere Atome im Molecül enthalten muss. Die chemischen Eigenschaften gestatten daher schon ein Urtheil darüber, in welchen Verbindungen wahrscheinlich nur ein Atom enthalten ist, auf welche man also vorzugsweise das Augenmerk zu richten hat, um die Atomgewichte zu ermitteln. Es hat sich dabei der glückliche Umstand herausgestellt, dass im Allgemeinen die einfacher zugesetzten Verbindungen auch leichter flüchtig sind. Wenn man daher die Moleculargewichte mit Hülfe des Avogadro'schen Gesetzes bestimmt, wobei ausschliesslich flüchtige Verbindungen verwendbar sind, so hat man schon von vornherein eine gewisse Garantie, dass unter diesen Verbindungen sich solche befinden, welche die kleinsten Mengen der betreffenden Elemente im Molecül enthalten.

179. In der folgenden Tabelle sind eine Anzahl von Verbindungen mit bekanntem Moleculargewicht zusammengestellt, für welche man Grund hat anzunehmen, dass sie von einem Elemente die kleinste Menge, d. h. wahrscheinlich ein Atomgewicht, in ihrem Moleculargewichte enthalten. Für alle angeführten Verbindungen ist das Moleculargewicht dem Avogadro'schen Gesetze gemäss ermittelt worden und steht dasselbe auch mit den chemischen Eigenschaften im Einklang, soweit diese einen Schluss gestatten. Die Tabelle umfasst alle Elemente, für welche man Verbindungen kennt, die zur Bestimmung des Atomgewichts aus dem Moleculargewichte Anhaltspunkte geben [1]). Für manche Elemente

[1]) Neuerdings ist noch bestimmt worden:
Berylliumchlorid . . . $BeCl_2 = 80,1$ $Be = 9,1$.

Name der Verbindung	Molecular- Formel	Molecular- Gewicht	Darin ist als kleinste Menge enthalten
Chlorwasserstoff	ClH	36,5	Cl = 35,5
Chlormethyl	$Cl(CH_3)$	50,5	Cl = 35,5 C = 12
Bromwasserstoff	BrH	81	Br = 80
Brommethyl	$Br(CH_3)$	95	Br = 80 C = 12
Jodwasserstoff	JH	128	J = 127
Jodmethyl	$J(CH_3)$	142	J = 127 C = 12
Fluormethyl	$Fl(CH_3)$	34	Fl = 19 C = 12
Wasser	OH_2	18	O = 16
Aethyläther	$O(C_2H_5)_2$	74	O = 16
Stickstoffoxydul	ON_2	44	O = 16
Schwefelwasserstoff . . .	SH_2	34	S = 32
Schwefeldioxyd	SO_2	64	S = 32
Schwefeltrioxyd	SO_3	80	S = 32
Selenwasserstoff	SeH_2	81	Se = 79
Selendioxyd	SeO_2	111	Se = 79
Tellurwasserstoff	TeH_2	130	Te = 128
Ammoniak	NH_3	17	N = 14
Stickstoffoxyd	NO	30	N = 14 O = 16
Phosphorwasserstoff . . .	PH_3	34	P = 31
Phosphortrichlorid . . .	PCl_3	137,5	P = 31
Phosphoroxychlorid . . .	$POCl_3$	153,5	P = 31 O = 16
Arsenwasserstoff	AsH_3	78	As = 75
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	181,5	As = 75
Arsendimethylchlorid . .	$As(CH_3)_2Cl$	140,5	As = 75 Cl = 35,5
Antimontrichlorid . . .	$SbCl_3$	226,5	Sb = 120
Wismuthtrichlorid . . .	$BiCl_3$	314,5	Bi = 208
Bortrichlorid	$BoCl_3$	117,5	Bo = 11
Bortrifluorid	$BoFl_3$	68	Bo = 11
Sumpfgas	CH_4	16	C = 12
Kohlenstofftetrachlorid .	CCl_4	154	C = 12
Kohlenoxyd	CO	28	C = 12 O = 16
Kohlendioxyd	CO_2	44	C = 12
Kohlenoxychlorid	$COCl_2$	99	C = 12 O = 16
Kohlenoxysulfid	COS	60	C = 12 O = 16 S = 32
Schwefelkohlenstoff . . .	CS_2	76	C = 12
Cyanwasserstoff	CNH	27	C = 12 N = 14

Name der Verbindung	Molecular- Formel	Gewicht	Darin ist als kleinste Menge enthalten
Chlorcyan	CNCl	61,5	C = 12 N = 14 Cl = 35,5
Cyansäure	CNOH	43	C = 12 N = 14 O = 16
Methylalkohol	CH_4O	32	C = 12 O = 16
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	170	Si = 28
Siliciumfluorid	$SiFl_4$	104	Si = 28
Titanchlorid	$TiCl_4$	192	Ti = 50
Zirkonchlorid	$ZrCl_4$	232	Zr = 90
Zinnchlorid	$SnCl_4$	260	Sn = 118
Zinntetrāthyl	$Sn(C_2H_5)_4$	234	Sn = 118
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	136	Zn = 65
Zinkmethyl	$Zn(CH_3)_2$	95	Zn = 65
Cadmiumbromid	$CdBr_2$	272	Cd = 112
Bleichlorid	$PbCl_2$	278	Pb = 207
Bleimethyl	$Pb(CH_3)_4$	267	Pb = 207
Thalliumchlorid	TlCl	239,5	Tl = 204 Cl = 35,5
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	271	Hg = 200
Quecksilbermethyl	$Hg(CH_3)_2$	230	Hg = 200
Indiumchlorid	$InCl_3$	220	In = 113,5
Chromoxychlorid	CrO_2Cl_2	155	Cr = 52
Molybdänpentachlorid	$MoCl_5$	273,5	Mo = 96
Wolframpentachlorid	WCl_5	361,5	W = 184
Wolframhexachlorid	WCl_6	397	W = 184
Niobchlorid	$NbCl_5$	271,5	Nb = 94
Tantalchlorid	$TaCl_5$	259,5	Ta = 182
Vanadintetrachlorid	VCl_4	193	V = 51
Uranchlorid	$UrCl_4$	381	Ur = 239
Osmiumtetroxyd	OsO_4	253	Os = 195
Kupferchlorür	Cu_2Cl_2	197	$Cu_2 = 2 \times 63$
Aluminiumchlorid	Al_2Cl_6	267	$Al_2 = 2 \times 27$
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	325	$Fe_2 = 2 \times 56$
Galliumchlorid	Ga_2Cl_6	351	$Ga_2 = 2 \times 69$

sind alle solche Verbindungen aufgeführt, die man kennt, d. i. häufig nur eine einzige, für andere Elemente dagegen ist von den vielen bekannten Verbindungen nur eine Auswahl genannt, die zur Verdeutlichung des Gegenstandes hinreicht. Die Tabelle enthält in den drei ersten Spalten

die Namen, die Molecularformeln und Moleculargewichte der Verbindungen und in der vierten Spalte diejenigen kleinsten Gewichtsmengen, welche von einem Elemente in dem Moleculargewichte der betreffenden Verbindung enthalten sind.

180. In den Molecularformeln der Tabelle sind mit den Symbolen der Elemente, wie bisher schon, diejenigen Verbindungsgewichte bezeichnet für welche sich jetzt zeigen soll, dass sie die Eigenschaften von Atomgewichten haben. Man überschaut dadurch leicht, dass in keiner dieser Molecularformeln weniger als ein solches Verbindungsgewicht vorkommt. Jene Verbindungsgewichte sind in der That die kleinsten Mengen, welche in einem Moleculargewichte sich finden, d. h. die wahrscheinlichen Atomgewichte.

181. Ebensowenig bemerkt man Bruchtheile der Verbindungsgewichte neben einer ganzen Zahl derselben in dem Moleculargewichte der angeführten Verbindungen. Die Symbole der Elemente erscheinen in den entsprechenden Molecularformeln stets nur mit ganzzahligen Coefficienten behaftet. Wo ein Moleculargewicht mehr als die kleinste Menge eines Elementes enthält, ist es immer nur ein ganzzahliges Multiplum derselben. Chlorwasserstoff z. B. enthält die kleinste Menge Chlor, 35,5 Gewthle., in einem Moleculargewicht. Es enthalten aber die Moleculargewichte von Chlorzink 2, von Arsenchlorid 3, von Chlorsilicium 4, von Niobchlorid 5, von Wolframhexachlorid 6mal 35,5 Gewthle. Chlor. Gleicherweise ist bei allen übrigen aufgeführten Chlorverbindungen und noch in sehr vielen anderen die Chlormenge in einem Moleculargewicht stets ein ganzzahliges Vielfaches von 35,5. Dagegen kennt man keine Verbindung, in deren Moleculargewicht Bruchtheile von 35,5 Gewthln. Chlor enthalten wären. Die Dampfdichte führt zwar manchmal scheinbar auf ein solches Moleculargewicht in Fällen, wo die nähere Untersuchung später beweist, dass der Dampf sich nicht in normalem Zustande befindet. Das Normalvolumgewicht des Phosphorpentachlorids über 300° ist z. B. 105,4. Daraus würde die Molecularformel $P_{1/2}Cl_{5/2}$ = 104 folgen, wenn man P = 31 und Cl = 35,5 setzt. Diese Zahlen könnten daher nicht die wahren Atomgewichte sein, wenn nicht in Wahrheit der Dampf des Phosphorpentachlorids zersetzt und dessen richtige Molecularformel PCl_5 = 208 zu schreiben wäre (§. 164). Der Widerspruch mit dem sehr wahrscheinlichen Werthe des Atomgewichts des Chlors macht allein schon die erstere Molecularformel verdächtig und muss zu der näheren Untersuchung auffordern, die in der That die Schwierigkeit beseitigt.

Unter den in der Tabelle angeführten Sauerstoffverbindungen enthalten die Moleculargewichte von Wasser, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Phosphoroxychlorid, Kohlenoxysulfid etc., die kleinste beobachtete Sauerstoffmenge, nämlich 16 Gewthle., und alle anderen enthalten ein ganzzahliges Vielfaches dieser Gewichtsmenge, z. B. das Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Chromoxydchlorid 2mal 16, das Schwefeltrioxyd 3mal 16, die Osmiumsäure 4mal 16 Gewthle. Bruchtheile von 16 Gewthln. werden nirgends beobachtet. Fände sich aber einmal z. B. eine Verbindung, deren Moleculargewicht ein ungerades Vielfaches von dem sogenannten Aequivalentgewichte des Sauerstoffs (= 8) enthielte, so würde mit Noth-

wendigkeit daraus folgen, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs nicht grösser sein könnte als 8, selbst wenn in keinem wirklich bekannten Moleculargewichte einer Sauerstoffverbindung nur 8 Gewthle. dieses Elementes beobachtet würden. Bis heute liegt aber kein Grund vor, das Atomgewicht des Sauerstoffs kleiner zu nehmen als O = 16.

Auch bei den übrigen Elementen genügen die angenommenen Atomgewichte, wie bei Chlor und Sauerstoff, den in §. 116 gestellten Anforderungen. Sie sind die kleinsten in einem Moleculargewichte beobachteten Gewichtsmengen der betreffenden Elemente (mit Ausnahme der zuletzt in der Tabelle genannten, vgl. §. 185), und wo ein Moleculargewicht einer Verbindung mehr als ein Atomgewicht eines Elementes enthält, findet sich immer nur ein ganzzahliges Vielfaches desselben. In letzterer Beziehung wird die Wahrscheinlichkeit der Atomgewichte durch die Zusammensetzung einer sehr grossen Anzahl von Verbindungen mit bekanntem Moleculargewicht bestätigt, die in der Tabelle nicht alle aufgeführt werden konnten, und kein bekanntes Beispiel steht damit im Widerspruch.

182. Auch die in §. 167 bestimmten Moleculargewichte der freien Elemente bestätigen in derselben Weise unsere Atomgewichte. Das Moleculargewicht des freien Phosphors ergab sich zu 124 oder 4mal 31 und das Moleculargewicht des freien Schwefels je nach der Temperatur zu $64 = 2 \times 32$, oder zu $192 = 6 \times 32$. Aber kein bekanntes Moleculargewicht enthält Bruchtheile von 31 Phosphor und 32 Schwefel. — Bei Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom und Jod sind die Moleculargewichte doppelt so gross als die kleinsten Mengen dieser Elemente in den Moleculargewichten ihrer Verbindungen, bei Quecksilber und Cadmium sind beide Gewichtsmengen identisch; aber für kein Element findet sich ein Moleculargewicht, welches einen Bruchtheil jener kleinsten Mengen, die wir als Atomgewichte ansehen, enthielte.

183. Je mehr Verbindungen eines Elementes bekannt sind, deren Moleculargewicht entweder das vermuthliche Atomgewicht selbst, oder ein ganzzahliges Multiplum desselben, enthalten, desto wahrscheinlicher ist es, dass jenes Atomgewicht wirklich das relative Gewicht eines Atoms darstellt. Die grösste Wahrscheinlichkeit kommt, vom Wasserstoff abgesehen, den Atomgewichten von Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel zu, etwas weniger sicher sind vielleicht die Atomgewichte von Silicium, Phosphor, Arsen, Fluor, Bor, Quecksilber etc. Bei den meisten anderen Elementen ist die Wahrscheinlichkeit, dass die gefundenen kleinsten Mengen die richtigen Atomgewichte sind, bedeutend geringer.

Man darf jedoch nicht vergessen, dass die Wahrscheinlichkeit in keinem Falle zur Sicherheit werden kann, so lange wir nicht zuverlässiger die Anzahl der Atome eines Elementes in einem Molecül ermitteln können. Es mag hier angeführt werden, dass man in dieser Richtung neuerdings mit Thatsachen bekannt geworden ist, welche die Zuverlässigkei der bisher gewonnenen Resultate beträchtlich erhöhen. Bei einem Elemente wenigstens, bei dem Quecksilber, scheint das angenommene Atomgewicht wirklich das relative Gewicht eines Atomes darzustellen. Die kleinste Menge Quecksilber nämlich, welche in den bekannten Mole-

culargewichten seiner unzersetzt flüchtigen Verbindungen vorkommt, ist $=200$, und ebenso gross ergiebt sich das Moleculargewicht des freien metallischen Quecksilbers. Das Molecül des Quecksilbers besteht demnach aus nur einem Atom, während bei allen anderen Elementen (mit Ausnahme des Cadmiums und der Halogene in sehr hoher Temperatur) mindestens zwei Atome zu einem Molecül vereinigt sind. Man wird nun merkwürdigerweise durch ganz andere Betrachtungen, die sich auf die specifische Wärme der Dämpfe stützen, gleichfalls zu der Annahme geführt, dass das Molecül des gasförmigen Quecksilbers, im Gegensatz zu den Molecülen anderer Gase, einfacher constituirt sei und wahrscheinlich nur aus einem Atom bestehe (vergl. §§. 444, 509). Diese Uebereinstimmung bei dem Quecksilber bestärkt natürlich die Annahme, dass man auch bei anderen Elementen wirklich die relativen Gewichte der einzelnen Atome bestimmt habe.

184. Die Thatsache allein, dass eine gewisse Gewichtsmenge eines Elementes die kleinste ist, welche in dem bekannten Moleculargewicht seiner Verbindungen vorkommt, muss nach dem Besprochenen, nicht nothwendig dazu führen, dass jene Gewichtsmenge als Atomgewicht angenommen wird, namentlich wenn nur für wenige gleichartige Verbindungen der betreffenden Elemente die Moleculargewichte bestimmt sind. Denn es bleibt stets die Möglichkeit, dass die untersuchten Verbindungen mehrere Atome im Molecül enthalten. Es darf daher nicht Wunder nehmen, dass man in einigen Fällen, um anderer Gründe willen, jene kleinsten Mengen nicht als die Atomgewichte selbst, sondern als ein Vielfaches derselben betrachtet. Solcher Fälle sind am Ende der Tabelle des §. 179 einige aufgeführt. Das Kupferchlorür, das Eisenchlorid, das Chlorid (auch das Bromid und Jodid) des Aluminiums und des Galliums sind die einzigen Verbindungen dieser vier Elemente, für welche durch Dampfdichtebestimmung die Moleculargewichte festgestellt sind. Diese Moleculargewichte enthalten aber Gewichtsmengen der Elemente, die bei allen vier Elementen doppelt so gross sind als die gebräuchlichen Atomgewichte. Die Gründe, aus welchen man vorzieht, in dem Moleculargewichte jener Verbindungen zwei Atome der betreffenden Metalle anzunehmen, anstatt die Atomgewichte zu verdoppeln, werden sogleich angegeben werden.

185. Aus vorstehenden Erörterungen geht hervor, dass man auf dem bisher eingeschlagenen Wege aus den Moleculargewichten von Verbindungen für eine grosse Zahl von Elementen Atomgewichte ableiten kann, denen in einigen Fällen eine ziemlich grosse Wahrscheinlichkeit zukommt. In anderen Fällen jedoch, wo nur eine geringe Zahl von Verbindungen auf ihr Moleculargewicht untersucht ist, bleibt eine grössere oder kleinere Unsicherheit, ob die gefundene Zahl wirklich das Atomgewicht darstelle, und für alle Elemente endlich, für welche das Moleculargewicht mindestens einer flüchtigen Verbindung nicht ermittelt ist, versagt die Methode ihren Dienst. Die obige Tabelle enthält zwar alle Nichtmetalle, aber nur verhältnissmässig wenige Metalle. Namentlich die schweren Metalle fehlen fast alle. Es ist daher von grösster Wichtigkeit, noch andere Mittel zur Atomgewichtsbestimmung zu kennen, welche die Ergebnisse jener Methode zu controliren gestatten und im Nothfalle für dieselbe eintreten

können. Dazu eigent sich aber nach dem früher Gesagten vor Allem das Dulong-Petit'sche Gesetz.

Vergleicht man zunächst die soeben ermittelten Atomgewichte mit den Verbindungsgewichten, welche sich nach der Tabelle in §. 96 dem Dulong-Petit'schen Gesetze fügen, so findet man für die sämmtlichen Elemente obiger Zusammenstellung, für welche gleichzeitig die specifische Wärme im festen Zustande direct gemessen wurde, 24 an der Zahl, jene beiden Werthe völlig übereinstimmend. Die aus den Moleculargewichten ihrer Verbindungen abgeleiteten Atomgewichte der Elemente gehorchen daher auch dem Dulong-Petit'schen Gesetze. Sie besitzen somit eine weitere Eigenschaft, die wir bei den wahren Atomgewichten zu finden erwarteten (§. 118). Auch unter den Elementen mit indirect ermittelter specifischer Wärme sind noch drei, für welche dieselbe Uebereinstimmung sich nachweisen lässt. Nur für Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und Wasserstoff sind die gefundenen Atomgewichte nicht mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze zu vereinigen. Da aber für diese Elemente die Atomgewichte mit relativ grosser Sicherheit sich aus den Moleculargewichten ihrer Verbindungen ableiten lassen, und da die specifische Wärme derselben nur indirect bestimmt und nicht auf ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur geprüft ist, so darf man annehmen, dass dieselben eine wirkliche Ausnahme von dem Gesetze machen, — eine Ausnahme, die möglicherweise verschwände, wenn die specifische Wärme unter vergleichbaren Umständen ermittelt würde.

186. Es ist ein glücklicher Umstand, dass diese Ausnahme gerade solche Elemente betrifft, deren Atomgewicht schon mit grosser Wahrscheinlichkeit bekannt ist und die ausserdem das Gemeinsame haben, dass sie Nichtmetalle mit kleinem Atomgewicht sind. Bei den Metallen zeigt sich stets, soweit die Vergleichung reicht, dass das aus dem Moleculargewicht ihrer Verbindungen abgeleitete Atomgewicht dem Dulong-Petit'schen Gesetze genügt. Unter den Metallen aber, namentlich unter den schweren, findet sich eine Anzahl, deren specifische Wärme im festen Zustande gemessen ist, für welche dagegen Verbindungen von bekanntem Moleculargewicht nicht dargestellt sind. Für diese lässt sich daher aus dem Dulong-Petit'schen Gesetze ein wahrscheinlicher Werth des Atomgewichtes herleiten. Es wird dadurch unsere Kenntniss der Atomgewichte beträchtlich erweitert.

Zu diesen Elementen, deren Atomgewicht wesentlich durch das Dulong-Petit'sche Gesetz festgestellt ist, gehört unter Anderen das Kupfer, das Eisen, das Aluminium und das Gallium. Man nimmt in den wenigen Verbindungen dieser Elemente, deren Moleculargewicht festgestellt ist, zwei Atome im Molecül an (§. 184), weil die in jenen Moleculargewichten enthaltenen Mengen derselben doppelt so gross sind als die Atomgewichte, welche sich dem Dulong-Petit'schen Gesetze unterordnen.

187. In der folgenden Zusammenstellung sind noch einmal alle Elemente aufgeführt, für welche man bestimmte Werthe des Atomgewichtes angeben kann. Den einzelnen Atomgewichten ist das Zeichen M beigefügt, wenn dieselben aus dem bekannten Moleculargewichte einer Verbindung des

betreffenden Elementes abgeleitet sind, und das Zeichen DP, wenn dieselben dem Dulong-Petit'schen Gesetze gehorchen. Wo diese Zeichen eingeklammert sind, werden in dem beobachteten Moleculargewichte mehrere Atomgewichte angenommen oder die specifischen Wärmen sind nur indirect bestimmt.

Atomgewichte der Elemente.

Aluminium . . .	Al	27	(M)	DP	Nickel	Ni	59		DP
Antimon	Sb	120	M	DP	Niob	Nb	94	M	
Arsen	As	75	M	DP	Osmium	Os	195	M	DP
Baryum	Ba	137		(DP)	Palladium	Pd	106		DP
Beryllium	Be	9,1	M		Phosphor	P	31	M	DP
Blei	Pb	207	M	DP	Platin	Pt	195		DP
Bor	Bo	11	M	DP	Quecksilber . . .	Hg	200	M	DP
Brom	Br	80	M	DP	Rhodium	Rh	104		DP
Cadmium	Cd	112	M	DP	Ruthenium	Rt	104		DP
Caesium	Cs	133		(DP)	Rubidium	Rb	85		DP
Calcium	Ca	40		DP	Sauerstoff	O	16	M	
Cerium	Ce	141		DP	Scandium	Sc	44		
Chlor	Cl	35,5	M	(DP)	Schwefel	S	32	M	(DP)
Chrom	Cr	52	M	(DP)	Selen	Se	79	M	DP
Didym	Di	145		DP	Silber	Ag	108		DP
Eisen	Fe	56	(M)	DP	Silicium	Si	28	M	(DP)
Erbium	Er	166			Stickstoff	N	14	M	
Fluor	F	19	M		Strontium	Sr	87,5		(DP)
Gallium	Ga	70	(M)	DP	Tantal	Ta	182	M	
Gold	Au	197		DP	Tellur	Te	128	M	DP
Indium	In	113,5	M	DP	Thallium	Tl	204	M	DP
Iridium	Ir	193		DP	Thorium	Th	232		DP
Jod	J	127	M	DP	Titan	Ti	50	M	DP
Kalium	K	39		DP	Uran	Ur	240	M	DP
Kobalt	Co	59		DP	Vanadium	Vd	51	M	
Kohlenstoff	C	12	M	(DP)	Wasserstoff	H	1	M	
Kupfer	Cu	63	M	(DP)	Wismuth	Bi	208	M	DP
Lanthan	La	139		DP	Wolfram	Wo	184	M	DP
Lithium	Li	7		DP	Ytterbium	Yb	173		
Magnesium	Mg	24		DP	Yttrium	Yt	90		
Mangan	Mn	55		DP	Zink	Zn	65	M	DP
Molybdän	Mo	96	M	DP	Zinn	Sn	118	M	DP
Natrium	Na	23		DP	Zirkonium	Sr	90	M	DP

Die Zusammenstellung lässt mit einem Blick erkennen, dass für die grösste Mehrzahl alle bekannten Elemente die Atomgewichte nach der einen oder anderen Methode, und für sehr viele nach beiden Methoden übereinstimmend festgestellt werden können. Es fehlt in der Liste nur noch für 4 unter 66 Elementen ein entscheidender Grund für das angenommene Atomgewicht. Die in der Tabelle angeführten Zahlen können daher im weitaus den meisten Fällen mit Recht als Atomgewichte bezeichnet werden und im Folgenden werden, wo von Atomgewichten die Rede ist, stets die in dieser Tabelle enthaltenen Werthe gemeint sein. Auch sollen stets, wo nichts Anderes bemerkt ist, mit den Symbolen der Elemente diese Atomgewichte bezeichnet werden.

188. Wir kennen nun in den Aequivalenzbeziehungen und speciell in dem Isomorphismus noch ein weiteres Hülfsmittel (§. 117) zur Feststellung der Atomgewichte, durch welches zwar unsere Kenntniss derselben nicht mehr wesentlich erweitert, aber ganz beträchtlich befestigt wird. Die Atomgewichte müssen im Allgemeinen nicht chemisch gleichwerthige Mengen darstellen, wie früher erörtert wurde. Allein wenn mehrere Elemente durchaus ähnliche Eigenschaften haben und in allen ihren analogen Verbindungen dieselben chemischen Functionen übernehmen, oder wenn mehrere Elemente die gleiche Rolle spielen in einigen ihrer Verbindungen, welche bei analoger Zusammensetzung zugleich isomorph sind, — in solchen Fällen darf man erwarten, dass sich diese Elemente im Verhältniss ihrer Atomgewichte vertreten. Diese Erwartung bestätigt sich in vollem Maasse für die angenommenen Atomgewichte. Man kennt eine grosse Zahl analoger isomorpher Verbindungen, in welchen verschiedene Elemente mit gleicher Function im Verhältniss ihrer Atomgewichte vertauscht erscheinen.

Dagegen kennt man kein sicheres Beispiel, wo eine solche Vertretung nach anderem nicht mit dem Atomgewicht verträglichen Verhältnisse stattfände.

189. Elemente, welche sich in allen ihren Eigenschaften ähnlich sind, bilden stets auch einige analoge und isomorphe Verbindungen, aber häufig wird in solchen Verbindungen dieselbe Function auch von Elementen übernommen, welche sonst keine hervorragende Aehnlichkeit haben. In beiden Fällen findet die Vertretung nur im Verhältniss der Atomgewichte statt, wie für die wichtigsten Beispiele speciell angeführt werden soll. Es muss nur vorausgeschickt werden, dass es oft Schwierigkeiten bietet sicher zu entscheiden, ob zwei Verbindungen wirklich als isomorph betrachtet werden dürfen oder nicht. Die Natur dieser Schwierigkeiten und die Kennzeichen, welche man für den wirklich stattfindenden Isomorphismus maassgebend hält, sind in der Krystallographie näher zu besprechen. Hier muss es genügen zu sagen, dass im Folgenden nur auf solche Verbindungen Bezug genommen wird, für welche Isomorphismus mit grösster Wahrscheinlichkeit constatirt ist.

Die Fähigkeit der Vertretung in analogen isomorphen Verbindungen erstreckt sich, wie alle Aequivalenzbeziehungen unter den Elementen, immer nur auf gewisse Gruppen derselben. Man kann nicht alle Elemente mit einander nach demselben Maassstabe vergleichen. Der Nutzen, welchen der Isomorphismus für die Atomgewichtsbestimmung gewähren

kann, beruht deshalb wesentlich darauf, dass innerhalb einer Gruppe von Elementen, denen die Fähigkeit der Vertretung in isomorphen Verbindungen einer bestimmten Art zukommt, und deren Atomgewichte nicht alle mit gleicher Sicherheit nach anderen Methoden ermittelt sind, die Wahrscheinlichkeit der sicheren Werthe auf die weniger sicheren übertragen wird, wenn sich zeigt, dass die Vertretung im Verhältniss der angenommenen Atomgewichte erfolgt. Die verschiedenen Gruppen, in welche sich die Elemente mit Rücksicht auf ihre isomorphen Verbindungen eintheilen lassen, stehen überdies vielfach unter einander in Beziehung, indem dasselbe Element häufig zwei oder mehreren Gruppen angehört. Es lässt sich dadurch auch die grössere Sicherheit der Atomgewichte von einer Gruppe auf die andere übertragen und das ganze System der Atomgewichte gewinnt an Festigkeit. Die nachfolgenden Beispiele mögen das Gesagte erläutern.

190. Für Chlor, Brom und Jod darf man schon nach der allgemeinen Aehnlichkeit erwarten, dass sie sich in analogen Verbindungen im Verhältniss ihrer Atomgewichte vertreten. Dieselben bilden aber auch isomorphe Verbindungen, z. B. NaCl, NaBr, NaJ, welche dies beweisen. Auch das Fluor gehört zu dieser Gruppe. Es ist z. B. NaFl isomorph mit den anderen genannten Natriumverbindungen. Dadurch wird das Atomgewicht des Fluors, welches sonst nicht so sicher feststeht wie das Atomgewicht des Chlors, bestätigt.

Phosphor, Arsen und Antimon bilden eine zweite Gruppe ähnlicher Elemente, welche sich im Verhältniss ihres Atomgewichts und in analogen isomorphen Verbindungen vertreten können. Für Arsen und Antimon sind sehr häufig analoge Verbindungen isomorph. Als Beispiel mögen die Rothgültigerze, Ag_3AsS_3 und Ag_3SbS_3, angeführt werden. Phosphor und Arsen vertreten sich z. B. in den isomorphen Salzen, $PO_4Na_2H + 12H_2O$ und $AsO_4Na_2H + 12H_2O$, oder in dem Pyromorphit, $(PO_4)_3Pb_5Cl$, und dem Mimetesit, $(AsO_4)_3Pb_5Cl$. Zu den beiden letzten Verbindungen gesellt sich mit gleicher Krystallgestalt der Vanadinit, $(VdO_4)_3Pb_5Cl$, in welchem an Stelle von je einem Atomgewicht P oder As ein Atomgewicht Vanadium getreten ist. Auf Grund des Isomorphismus der genannten Verbindungen hat man das Atomgewicht des Vanadiums, welches vorher anders angenommen wurde, so abgeändert, wie es später durch die Dampfdichte des Vanadtetrachlorids und Vanadoxychlorids sich bestätigte. — Phosphor, Arsen und Antimon haben in organischen isomorphen Verbindungen sehr häufig auch mit Stickstoff die gleiche Function und vertreten denselben im Verhältniss des Atomgewichts. Da das Atomgewicht des Stickstoffs sehr sicher bestimmt ist, so überträgt sich diese Sicherheit auch auf die Atomgewichte jener anderen Elemente.

Die Atomgewichte von Calcium, Strontium und Baryum erscheinen gleichwerthig, z. B. in den isomorphen Kohlensäure-Salzen von der Form des Arragonits und in derselben Form krystallisirt auch das Bleicarbonat. Pb und Ca vertreten sich auch noch in anderen isomorphen Verbindungen. Es ist z. B. der Apatit, $(PO_4)_3Ca_5Cl$, isomorph mit dem obengenannten Pyromorphit, welcher Pb_5 an Stelle von Ca_5 enthält. — Das Atomgewicht des Bleies ist aus dem Moleculargewicht seiner flüchtigen Verbindungen in Uebereinstimmung mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze abgeleitet.

Die Atomgewichte der drei anderen Elemente ruhen allein auf der specifischen Wärme, die bei Sr und Ba sogar nur indirect ermittelt ist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Atomgewichte wird daher wesentlich erhöht dadurch, dass dieselben mit dem sicherer feststehenden Atomgewicht des Bleies in isomorphen Verbindungen äquivalent sind.

Aehnlich verhält es sich bei den Metallen der Platingruppe, Platin, Palladium, Iridium und Osmium. Die Atomgewichte derselben sind allein auf Grund des Dulong-Petit'schen Gesetzes festgestellt, mit Ausnahme des Osmiums, für welches dasselbe vermittelst des Moleculargewichts zweier flüchtiger Verbindungen bestätigt ist. Diese Elemente vertreten sich aber im Verhältniss des Atomgewichts, z. B. in den Verbindungen, welche mit dem Kaliumplatinchlorid, PtK_2O_6, isomorph sind und Pd, Ir oder Os an Stelle von Pt enthalten. Auch das Zinn, obwohl dasselbe sonst keine Aehnlichkeit mit den genannten Metallen hat, scheint in diesen Verbindungen ohne Aenderung der Krystallgestalt im Verhältniss der Atomgewichte das Platin vertreten zu können und da das Atomgewicht des Zinns mit ziemlicher Sicherheit feststeht, so wird dadurch auch die Wahrscheinlichkeit der Atomgewichte der Platinmetalle erhöht.

Die Elemente der bisher angeführten Gruppen zeigen auch sonst, wo sie nicht in isomorphen Verbindungen enthalten sind, grosse Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften. Es wurde aber schon bemerkt, dass sich auch solche Elemente in isomorphen Verbindungen vertreten können, die ausserdem gar keine oder eine geringe Aehnlichkeit haben. Eine grosse Gruppe solcher ziemlich verschiedenartiger Elemente, die gewöhnlich als Magnesiagruppe bezeichnet werden, umfasst Calcium, Magnesium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Kupfer. Die meisten dieser Elemente bilden z. B. Kohlensäure-Salze von der Krystallform und der Zusammensetzung des Kalkspaths, $CaCO_3$, indem an Stelle von einem Atomgewicht Ca ein Atomgewicht jener anderen Elemente tritt. Isomorph sind ferner aus dieser Gruppe sehr viele Schwefelsäureverbindungen, z. B. die Sulfate, welche aus dem Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$, entstanden gedacht werden können durch Vertretung von Fe durch Co oder Mn, oder aus dem Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 6H_2O$, durch Vertretung von Mg durch Ni, Co oder Zn, oder aus dem Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$, durch Vertretung von Cu durch Mn, oder endlich aus dem Doppelsulfat, $CuSO_4, K_2SO_4 + 6H_2O$, worin an Stelle von Kupfer alle genannten Elemente der Gruppe, vielleicht mit Ausnahme des Calciums, im Verhältniss ihrer Atomgewichte eintreten können. Die Atomgewichte der Elemente dieser Gruppe sind mit sehr ungleicher Sicherheit ermittelt; am besten für Zn und Cd, weil man von denselben flüchtige Verbindungen kennt, welche in einem Moleculargewicht eine Gewichtsmenge enthalten, die auch nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze als Atomgewicht sich ausweist. Für Ca, Mg, Mn, Co und Ni ist das Atomgewicht nur aus dem Dulong-Petit'schen Gesetze abgeleitet und für Eisen und Kupfer muss man in dem Moleculargewicht der einzigen bekannten flüchtigen Verbindungen zwei Atomgewichte annehmen, um dem Dulong-Petit'schen Gesetze zu genügen. Die Thatsache aber, dass sich diese Elemente alle im Verhältniss der angenommenen Atomgewichte in analogen und isomorphen Verbindungen vertreten können, verbürgt die Richtigkeit aller dieser Atomgewichte.

Auch für das Aluminium und Gallium hat sich die Schwierigkeit gezeigt, wie bei dem Eisen oder Kupfer, dass man, um dem Dulong-Petit'schen Gesetze zu genügen, in dem Moleculargewichte der bekannten flüchtigen Verbindungen dieser Elemente zwei Atomgewichte annehmen muss. Es ist daher von Wichtigkeit zu bemerken, dass dieselben, mit dem Eisen, dem Mangan und dem Chrom analoge isomorphe Verbindungen bildend, in einer anderen Gruppe zusammenstehen, in welcher das Atomgewicht des Chroms wieder aus dem Moleculargewicht flüchtiger Verbindungen und nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze übereinstimmend bekannt ist. Der Isomorphismus zeigt sich namentlich in den Oxydverbindungen dieser vier Elemente, während Eisen und Mangan mit ihren Oxydulverbindungen zur vorigen Gruppe gehörten. Isomorph sind z. B. Korund, Al_2O_3, Eisenglanz, Fe_2O_3, und Chromoxyd, Cr_2O_3, oder die sogenannten Alaune, welche dem gewöhnlichen Alaun, $Al_2(SO_4)_3, K_2SO_4 + 24 H_2O$, entsprechende Zusammensetzung und Krystallform haben, während Fe_2, Mn_2, Cr_2 oder auch Ga_2 an die Stelle von Al_2 treten kann.

Das Atomgewicht des Mangans kann ferner bestätigt werden durch Vergleichung mit dem Atomgewicht des Schwefels oder des Chlors, die beide mit grosser Sicherheit feststehen. Es sind isomorph, wie schon an anderer Stelle (§. 86) angeführt wurde, K_2SO_4, K_2SeO_4, K_2MnO_4 und K_2CrO_4, sowie auch $KClO_4$ und $KMnO_4$.

Durch diese vielfachen Beziehungen dürften die Atomgewichte der Elemente der Magnesiumgruppe ziemlich sicher gestellt sein und durch andere Beziehungen ähnlicher Art lässt sich diese Sicherheit weiter tragen. Das Kupfer erscheint z. B. in manchen isomorphen Verbindungen durch Silber vertreten, im Verhältniss der Atomgewichte, so in Ag_2S und Cu_2S. Calcium und Natrium vertreten sich, wie es scheint, in den isomorphen Verbindungen $CaCO_3$ (als Kalkspath) und $NaNO_3$, worin ausserdem Kohlenstoff mit Stickstoff vertauscht ist. Die Atomgewichte von Natrium und Silber, die sonst nur nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze bestimmt sind, erfahren dadurch eine willkommene Bestätigung. Es ist auch bemerkenswerth, dass Natrium und Silber, wieder im Verhältniss ihrer Atomgewichte, sich in isomorphen Verbindungen, z. B. in den Sulfaten und Seleniaten, auch in dem Alaun, vertreten können. Durch die Vergleichung isomorpher Verbindungen lässt sich somit ein vollständiges Netz von Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente herstellen, so dass eines das andere controlirt und bestätigt. Diese Beziehungen, die selbstverständlich nicht alle hier angeführt werden können, haben bisher bei keinem Atomgewichte, welches mit nur einiger Sicherheit bekannt war, zu Widersprüchen geführt. Sie dürfen daher auch wohl dazu dienen, in zweifelhaften Fällen die Atomgewichte zu berichtigen und festzustellen.

191. Es wurde schon erwähnt, dass bei dem Vanadin der Isomorphismus den Anstoss gab zu einer Berichtigung des Atomgewichtes, die sich nach anderer Methode bewährte. Gleiches gilt für das Gallium, dessen Atomgewicht zunächst daraus erschlossen wurde, dass dasselbe mit dem Aluminium analog zusammengesetzte und isomorphe Verbindungen bildet. Die Bestimmung der specifischen Wärme und der Dampfdichte des Chlorgalliums hat dieses Atomgewicht später bestätigt. Zu derselben Gruppe von Elementen gehört aber auch das neu entdeckte Scandium, dessen

wahrscheinliches Atomgewicht bisher allein auf Grund der Analogie und des Isomorphismus seiner Verbindungen mit denen des Aluminiums bekannt ist.

Ebenso ist das Atomgewicht des Caesiums nur dadurch zu ermitteln gewesen, dass dasselbe mit Kalium und Rubidium viele analoge und isomorphe Verbindungen bildet, und das Atomgewicht des Yttriums ruht auf der Vergleichung seines Sulfats mit dem isomorphen Didymsulfat. Für Kalium und Rubidium und für Didym sind wenigstens die specifischen Wärmen bestimmt, welche für Caesium und Yttrium noch fehlen. Die Zahl der Elemente, für welche man zwar das Verbindungsgewicht mit einiger Sicherheit kennt, für welche man aber bei der Auswahl eines Atomgewichtes auf unbestimmtere Analogien im chemischen Verhalten allein angewiesen ist, wird dadurch noch mehr reducirt. Für 64 Elemente hat man heute mindestens einen sicheren Anhaltspunkt zur Ermittelung des wahrscheinlichen Atomgewichtes.

192. Die vorstehend mitgetheilten Beispiele bestätigen vollauf die früher ausgesprochene Erwartung, dass in analogen und isomorphen Verbindungen die Atomgewichte der Elemente gleichwerthige Mengen derselben oder Aequivalentgewichte darstellen würden. Es lässt sich jetzt, nachdem die Atomgewichte der meisten Elemente mit ziemlicher Sicherheit bekannt sind, leicht nachweisen, dass auch in anderen Fällen, in nicht isomorphen Verbindungen, die Atomgewichte zugleich Aequivalentgewichte sein können. Als Beispiel mag hier nochmals daran erinnert sein, dass bei den Substitutionserscheinungen in organischen Verbindungen stets ein H durch ein Cl oder ein O durch ein S vertreten wird. Aber es bestätigt sich auch mit aller Bestimmtheit die Voraussicht, dass die Atomgewichte nicht immer, nicht nach jedem beliebigen Maassstabe verglichen, äquivalent sind. Man findet einerseits, selbst wenn man den Begriff der Aequivalenz in den engsten Grenzen hält, dass sich nicht nur die Atomgewichte unter einander vertreten können, sondern dass öfter ein Atomgewicht eines Elementes mit einer gewissen Menge eines zusammengesetzten Bestandtheiles, der jedoch stets im Verhältniss der Atomgewichte zusammengesetzt ist, gleichwerthig erscheint. Es wurde früher erwähnt, dass in organischen Verbindungen H nicht nur durch Cl, sondern auch durch Cyan, CN, oder durch die Nitrogruppe, NO_2, oder z. B. durch das Radical Aethyl, C_2H_5, ersetzt werden kann. Man kann daher diese Atomgruppen als äquivalent mit einem Atom Wasserstoff bezeichnen. Eine solche Aequivalenz zeigt sich auch in isomorphen Verbindungen. Das bekannteste Beispiel dieser Art bieten die entsprechenden Kalium- und Ammoniumverbindungen, z. B. K_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PtCl_6$ oder der Kalialaun, $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24H_2O$, und der Ammoniakalaun, $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$. In diesen isomorphen Verbindungen erscheint an Stelle von K als völlig gleichwerthig die Gruppe NH_4, welche darum häufig als ein zusammengesetztes Metall, Ammonium, bezeichnet worden ist. Ein Atom kann daher unter Umständen im strengsten Sinne äquivalent mit einer Gruppe verschiedenartiger Atome sein.

193. Dehnt man andererseits den Aequivalenzbegriff weiter aus, so findet man, dass ein Atom eines Elementes auch mit mehreren gleich-

artigen Atomen eines zweiten Elementes äquivalent sein kann. Vergleicht man z. B. diejenigen Mengen verschiedener Elemente, welche mit der gleichen Menge eines dritten Elementes sich verbinden können, ohne Rücksicht auf die Natur der entstehenden Verbindung, so ergiebt sich, dass diese Mengen nicht immer in dem einfachen Verhältnisse der Atomgewichte stehen. Mit einem Atomgewicht Wasserstoff verbindet sich 1 Atomgewicht Chlor, $^1/_2$ Atomgewicht Schwefel oder $^1/_3$ Atomgewicht Stickstoff. Ein Atomgewicht Stickstoff ist also in Bezug auf die Verbindungsfähigkeit gegen Wasserstoff äquivalent mit 3 Atomgewichten Chlor, ein Atomgewicht Schwefel mit 2 Atomgewichten Chlor. Mit einem Atomgewicht Chlor verbindet sich ein Atomgewicht Silber, $^1/_2$ Atomgewicht Baryum, $^1/_3$ Atomgewicht Indium etc. Ein Atomgewicht Indium ist also dem Chlor gegenüber äquivalent mit 3 Atomgewichten Silber und ein Atomgewicht Baryum mit zwei Atomgewichten Silber etc. In diesem weiteren Sinne, der für die Constitutionslehre von hoher Bedeutung ist, kann also ein Atomgewicht eines Elementes mit mehreren Atomgewichten oder mit Bruchtheilen des Atomgewichtes eines anderen Elementes äquivalent erscheinen. Die chemische Gleichwerthigkeit der Elemente ist im Allgemeinen durch ihre Atomgewichte nicht gegeben; sie muss durch besondere Untersuchung festgestellt werden.

194. Die Atomgewichte, welche nach den im Vorhergehenden erläuterten Principien ausgewählt und in der Tabelle des §. 187 nochmals zusammengestellt sind, werden zwar heute von fast allen Chemikern anerkannt und gebraucht. Allein es ist noch nicht gar lange her, dass sie die alten sogenannten Aequivalentgewichte verdrängt haben, die früher lange Zeit, und häufig auch unter dem Namen von Atomgewichten, als Verbindungsgewichte benutzt wurden, und heute noch bedienen sich einzelne hervorragende Chemiker dieser Aequivalentgewichte. Es wird darum nicht überflüssig sein, hier nochmals in Kürze die Gründe zu recapituliren, welche zur Anerkennung der neuen Atomgewichte geführt haben und, für die wichtigsten Elemente wenigstens, zu zeigen, dass die heutigen Atomgewichte gegenüber den alten sogenannten Aequivalentgewichten als Ausdruck einer fortgeschrittenen Erkenntniss gelten dürfen.

Die Atomgewichte sind nicht mehr willkürlich gewählte und conventionell festgesetzte Verbindungsgewichte, sondern sie stellen in erster Linie die kleinsten Mengen dar, welche in einem Moleculargewicht der Verbindungen enthalten sind. Wenn wir das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 12 und nicht mehr = 6 setzen, das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 statt 8, des Schwefels = 32 statt 16, so soll damit ausgedrückt sein, dass in dem hinreichend sicher bekannten Moleculargewicht keiner einzigen Verbindung dieser Elemente weniger als 12 Kohlenstoff, oder 16 Sauerstoff, oder 32 Schwefel, oder ein Bruchtheil dieser Mengen neben einem ganzzahligen Vielfachen derselben enthalten sei. Dass dies sich in der That so verhält, hatte man schon erkannt und ausgesprochen, als man sich noch der alten Atomgewichte bediente, sobald man nur anfing, Molecularformeln im heutigen Sinne aufzusuchen. Man fand, dass in den richtig festgestellten Formeln der gut untersuchten organischen Verbindungen stets nur eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen oder von Sauerstoff und Schwefelatomen enthalten sei,

wenn man als Atomgewichte C = 6, O = 8, S = 16 annahm. Diese Regelmässigkeit, die als das Gesetz der paaren Atomzahlen bezeichnet wurde, war aber nur eine Folge davon, dass man die Atomgewichte unrichtigerweise um die Hälfte zu klein angenommen hatte. Zwei alte sogenannte Atomgewichte bilden ein wirkliches Atomgewicht. Daher kann in den richtig festgestellten Formeln nicht ein altes Atomgewicht allein und nicht eine ungerade Anzahl derselben vorkommen.

Derselbe Umstand bewirkte noch eine andere auffällige Erscheinung, wenn man die Eigenschaften organischer Verbindungen durch die alten Atomgewichte auszudrücken versuchte. Der Wasserstoff einer solchen Verbindung konnte häufig durch Chlor oder andere Elemente vertreten werden und zwar Atom für Atom. Eine solche Vertretung konnte man auch für Sauerstoff und Schwefel nachweisen, aber stets traten an die Stelle von zwei alten Atomgewichten Sauerstoff zwei alte Atomgewichte Schwefel, niemals erschien nur ein Atomgewicht dieser Elemente gegen einander ausgetauscht. Die Formeln solcher Verbindungen mit alten Atomgewichten geschrieben, z. B. $C_4H_2O_4$ für Essigsäure und $C_4H_4O_2S_2$ für Thiacetsäure, oder $C_8H_{10}S_2$ für Schwefeläthyl und $C_8H_{10}O_2$ für Aethyläther, liessen den Grund dieser Erscheinung nicht einsehen. Nachdem die wahren Atomgewichte sich doppelt so gross herausgestellt haben, ist es selbstverständlich, dass nicht ein altes Atomgewicht allein, d. h. die Hälfte des richtigen Atomgewichtes ausgetauscht werden kann.

Nicht für alle Elemente, deren Atomgewichte jetzt grösser angenommen werden als früher, lässt sich mit solcher Sicherheit wie bei Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff behaupten, dass keine kleineren Mengen derselben in den Moleculargewichten ihrer Verbindungen anzutreffen sind. Aber bei mehreren war es doch entscheidend für die Annahme der neuen Atomgewichte, welche grösser sind als die alten, dass dieselben die kleinste Menge darstellen, welche in den bekannten Moleculargewichten einiger ihrer Verbindungen enthalten sind, so z. B. bei Si, Sn, Pb, Zn, Cd, Hg etc. Den Anstoss zur Verdoppelung vieler Atomgewichte, namentlich bei vielen Metallen, gaben freilich zuerst die specifische Wärme und das Dulong-Petit'sche Gesetz. Man hatte früher, wo kein Grund zu einer anderen Annahme vorlag, als Atomgewichte der Metalle diejenigen Gewichtsmengen angesehen, welche sich mit der gleichen Menge Chlor oder Sauerstoff verbanden. Die Producte der so bestimmten Atomgewichte in die specifische Wärme waren aber z. B. für Natrium, Kalium, Silber doppelt so gross als für Calcium, Magnesium, Eisen, Zink, Blei, Kupfer etc. Durch Verdoppelung des Atomgewichtes der letzteren wurde dasselbe mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze in Uebereinstimmung gebracht und gleichzeitig wurde es dadurch für mehrere der angeführten Elemente, wie schon bemerkt, identisch mit den kleinsten Mengen, die in den bekannten Moleculargewichten ihrer Verbindungen aufzufinden waren.

Freilich stellen danach die neuen Atomgewichte der Metalle, wie auch die des Chlors, des Sauerstoffs und Schwefels nicht mehr Aequivalentgewichte in dem früheren Sinne dar. Sie besitzen eine Eigenschaft nicht, der man früher entscheidende Bedeutung beimass. Bei engerer Begrenzung des Begriffs der Aequivalenz stellt sich jedoch heraus, dass auch die alten Atomgewichte nicht immer als gleichwerthig unter einander betrachtet werden

können. Die Metalle, deren Atomgewichte gegen früher verdoppelt wurden, sind hauptsächlich diejenigen, die oben mit Rücksicht auf den Isomorphismus als Magnesiumgruppe zusammengestellt wurden, und es ist gezeigt worden, dass dieselben sich unter einander sehr häufig im Verhältniss ihrer Atomgewichte in analogen gleichgestaltigen Verbindungen vertreten können. Das Gleiche gilt für die Metalle, deren Atomgewicht unverändert geblieben ist, für Natrium, Kalium, Silber z. B. Auch diese können sich in analogen gleichgestaltigen Verbindungen im Verhältniss ihrer Atomgewichte vielfach unter einander vertreten. Aber nur in vereinzelten Fällen findet man, dass sie in solchen Verbindungen mit Elementen der Magnesiumgruppe gleichwerthig erscheinen. Wo dies aber stattfindet, wie z. B. in den angeführten Beispielen für Kupfer und Silber, oder für Calcium und Natrium (§. 190), da erweisen sich nicht die alten, sondern die neuen Atomgewichte als gleichwerthig. Wiederholt muss aber daran erinnert werden, dass die Atomgewichte nicht nothwendig Aequivalente sein müssen, und es auch in sehr vielen Fällen nicht sind.

195. Das Gesagte mag genügen, um die Vorzüge der neueren Atomgewichte vor den alten zu erläutern. Ein Umstand wird im Folgenden noch ausführlich besprochen werden, welcher gleichfalls zeigt, dass die Methoden der Atomgewichtsbestimmung wirklich die Erkenntniss des Wesens der chemischen Erscheinungen gefördert haben. In den Zahlwerthen der Atomgewichte findet man nämlich gewisse bedeutsame Regelmässigkeiten, die in vollem Umfange erst erkannt wurden nach Feststellung der heute gebrauchten Atomgewichte (§. 212 ff.).

Die Eigenschaften der Elemente.

196. In den Atomgewichten haben wir die wichtigste Eigenschaft der Elemente kennen gelernt. Die Atomgewichte beherrschen in Folge des Gesetzes der constanten Proportionen und durch das Princip der Unzerstörbarkeit der Materie die quantitative Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen im engeren Sinne. Das Gewicht ist nun zwar die einzige Eigenschaft, für welche man einen strengen Zusammenhang zwischen Elementen und Verbindungen unmittelbar erkennen kann. Alle übrigen Eigenschaften der Elemente ändern sich mehr oder weniger bei dem Eingehen in Verbindungen. Aber doch kann man mit Bestimmtheit behaupten, dass alle Eigenschaften der Verbindungen abhängen von den Eigenschaften der Elemente, aus welchen sie sich zusammensetzen. Im Folgenden wird öfter Gelegenheit sein, dies zu bestätigen und zu verfolgen. Darum ist es zweckmässig, die wichtigsten Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Elemente vorausgehend übersichtlich zusammenzustellen. Dazu drängt an dieser Stelle noch ein anderer Grund, der nämlich, dass die Erfahrung den engsten Zusammenhang zwischen den soeben festgestellten Atomgewichten und allen übrigen Eigenschaften der Elemente in höchst bemerkenswerther Weise erkennen lässt.

197. Man theilt die Elemente gewöhnlich in zwei grosse Classen, die als Metalle und Nichtmetalle (früher auch Metalloide genannt) unterschieden werden. Die Unterschiede beider Classen geben sich bei ihren charakteristischen Repräsentanten nicht nur in den chemischen Eigenschaften, sondern auch im physikalischen Verhalten und im äusseren Ansehen deutlich kund. Das Eisen z. B. hat alle äusseren Eigenschaften eines Metalles, es ist metallglänzend, dehnbar, undurchsichtig, leitet Elektricität und Wärme gut etc. Der Schwefel dagegen, ein Nichtmetall, ist in Krystallen durchsichtig, spröde, glasglänzend, schlechter Leiter für Wärme und Elektricität etc. Aber es zeigt sich schon in den äusseren Eigenschaften, was durch die chemische Untersuchung bestätigt wird, dass der Unterschied kein strenger ist, dass keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen besteht. Das Tellur ist unzweifelhaft ein Nichtmetall, dem Schwefel sehr ähnlich, aber es hat die weisse Farbe und den Metallglanz des Silbers. Das Antimon und das Wismuth, die zu den Metallen gezählt werden, sind spröde und krystallinisch, was sonst die Metalle nicht sind; der Kohlenstoff, ein ausgesprochenes Nichtmetall,

kann in einen Zustand gebracht werden, in welchem er die Elektricität gut leitet. Die meisten Metalle sind schwere und feste Körper mit hohem Atomgewicht, aber die Alkalimetalle schwimmen auf Wasser, das Lithium hat nächst dem Wasserstoff das kleinste Atomgewicht von allen Elementen, und der Wasserstoff, ein Gas, kommt in seinen chemischen Eigenschaften viel mehr den Metallen als den Nichtmetallen nahe. In chemischer Beziehung ist der Unterschied zwischen Metallen und Nichtmetallen zwar schärfer ausgeprägt, doch finden sich gleichfalls Uebergänge und manche Elemente können nur nach Willkür in die eine oder andere Classe eingereiht werden.

198. Die Uebergänge zwischen Metallen und Nichtmetallen zeigen sich besonders deutlich, wenn man die Elemente in Gruppen oder Familien theilt, welche nach der Aehnlichkeit im chemischen Verhalten zusammengehören. Fluor, Chlor, Brom und Jod bilden eine solche unstreitig zusammengehörige Familie, deren Glieder alle Nichtmetalle sind; dagegen Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium eine Gruppe ähnlicher Metalle. Aber auch Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon sind hinsichtlich vieler chemischen Eigenschaften unzweifelhaft nahe verwandt. Darunter ist der Stickstoff ein Nichtmetall und auch der Phosphor kann nicht als Metall betrachtet werden, obgleich er in einer seiner Modificationen metallische Eigenschaften zeigt. Bei dem Arsen tritt die metallische Natur noch mehr hervor und das Antimon endlich wird in der Regel zu den Metallen gerechnet. Ein ähnliches Beispiel bieten Titan und Zirkonium, die sich einerseits eng an die Nichtmetalle Silicium und Kohlenstoff, andererseits an das Zinn, welches von jeher als Metall betrachtet wurde, anschliessen.

199. In chemischer Beziehung lassen sich die Elemente hauptsächlich dadurch charakterisiren, dass man untersucht, mit welchen anderen Elementen und nach welchen Verhältnissen sie sich verbinden können, welcher Art die gebildeten Verbindungen sind und namentlich, welche Functionen die betreffenden Elemente darin übernehmen können. In letzterer Beziehung sind von besonderer Wichtigkeit die Sauerstoffsalze, weil in diese fast alle Elemente eingeführt werden können, um darin die Function der basischen oder säurebildenden Elemente zu übernehmen (vergl. §. 77). Die Betrachtung der Sauerstoffsalze gestattet daher auch eine Eintheilung der Elemente in zwei Classen, die sich im Wesentlichen mit der in Metalle und Nichtmetalle deckt. Die Metalle haben vorwiegend basischen, die Nichtmetalle vorwiegend sauren Charakter. Doch ist auch dieser Unterschied nicht durchgreifend und es zeigt sich namentlich der merkwürdige Umstand, dass dasselbe Element, je nach der Natur der Verbindung, in welcher es enthalten ist, basische oder säurebildende Functionen übernehmen kann. Das Mangan z. B. ist als basisches Element in dem Mangansulfat, $Mn\,SO_4$, aber als Radical der Säure in dem Kaliummanganat, $K_2\,Mn\,O_4$, enthalten.

200. Noch einen weiteren Grund zur Eintheilung der Elemente in zwei Classen hat der Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen gegeben, ein Zusammenhang, der ohne Zweifel besteht, für welchen jedoch bis heute noch kein klarer, stichhaltiger

Ausdruck gefunden wurde. Eine Zeit lang glaubte man die chemische Anziehung mit der Anziehung entgegengesetzt elektrischer Körper geradezu identificiren zu dürfen. Man betrachtete demgemäss jede Verbindung aus einem positiv elektrischen und einem negativ elektrischen Bestandtheil zusammengesetzt. Welcher Bestandtheil positiv, welcher negativ sei, konnte hauptsächlich bei der Zersetzung durch den elektrischen Strom erkannt werden. Der positive Bestandtheil schied sich am negativen Pole, der negative Bestandtheil am positiven Pole ab. — Diese sogenannte elektrochemische Auffassung chemischer Vorgänge erwies sich der erweiterten Erfahrung gegenüber nicht haltbar, aber die Ausdrücke „positiv“ und „negativ“ werden noch heute gebraucht, um gewisse Gegensätze zu bezeichnen, die thatsächlich vorhanden sind und die sich u. A. bei der Zersetzung durch den elektrischen Strom äussern.

Versucht man, die Elemente auf Grund der elektrolytischen Zersetzung ihrer Verbindungen in positive und negative zu scheiden, so kommt man zu einer Eintheilung, die sich wieder im Wesentlichen deckt mit der in Metalle und Nichtmetalle, oder in basische und säurebildende Elemente. Die Metalle sind vorwiegend positiv, sie scheiden sich am negativen Pol ab, aus allen den elektrolytisch zersetzbaren Verbindungen wenigstens, in welchen sie basische Functionen haben. Die Nichtmetalle sind im Allgemeinen negativ, sie erscheinen für sich allein oder mit anderen Bestandtheilen verbunden am positiven Pol.

Aus Chlorkalium geht das Chlor als negativer Bestandtheil an den positiven Pol und das positive metallische Kalium an den negativen Pol. Aus Kupfersulfat scheidet sich das metallische Kupfer am negativen Pol ab und erweist sich dadurch als positiv, während der Schwefel mit dem Sauerstoff an den positiven geht, als negatives Element.

Der Unterschied, der sich auf diese Weise offenbart, ist aber auch kein durchgreifender, der alle Elemente streng in positive und negative zu scheiden gestattete. Vielmehr kann sich dasselbe Element manchmal am positiven oder am negativen Pol zeigen, je nach der Function, welche demselben in der elektrolysirten Verbindung zukommt. Antimontrichlorid in saurer Lösung giebt metallisches Antimon (in eigenthümlicher Modification) am negativen Pol und Chlor am positiven Pol. Aus dem Kaliumsalz der Antimonsäure jedoch wird, wie aus den analogen Salzen der Arsensäure und wie überhaupt aus allen Kaliumsalzen, das Kalium am negativen Pol abgeschieden und das Antimon mit dem Sauerstoff am positiven Pol.

Streng genommen dürfte nur die Elektrolyse binärer Verbindungen, d. h. Verbindungen, die nur zwei Elemente enthalten, entscheiden, welches positive und welches negative Elemente sind. Denn möglicherweise könnte in Fällen, wie bei dem Antimon, die Verbindung mit dem negativen Sauerstoff das an sich positive Antimon erst negativ machen. Allein es unterliegt keinem Zweifel, dass auch durch die Untersuchung binärer Verbindungen, wenn solche für alle Elemente unter einander bekannt und elektrolysirbar wären, nicht eine absolute Scheidung in negative und positive Elemente sich ergeben würde, sondern nur eine Reihenfolge aller Elemente, in der sich jedes gegen das folgende positiv, gegen das vorangehende negativ verhalten würde. Am äussersten negativen Ende würden etwa die Halogene, Fluor, Chlor, Brom und Jod zu stehen kommen, dann

Sauerstoff, Schwefel und die anderen Nichtmetalle, darauf in der Mitte die Elemente mit zweifelhafterem Charakter, z. B. Antimon oder Wismuth, und am anderen positiven Ende nach den schweren Metallen der Wasserstoff, die Metalle der alkalischen Erden und der Alkalien. Diese Reihenfolge der Elemente stimmt überein mit der sogenannten elektrischen Spannungsreihe, die in der Lehre vom Galvanismus aufgestellt wird.

201. Der Unterschied zwischen negativen nichtmetallischen und positiven metallischen Elementen macht sich auch bemerklich in der Fähigkeit der Elemente, sich überhaupt mit einander zu verbinden, und in der Beständigkeit der entstehenden Verbindungen. Man kann im Allgemeinen sagen, dass zwei Elemente sich um so leichter mit einander verbinden und dass die Verbindung um so beständiger und in ihren Eigenschaften um so mehr von ihren Bestandtheilen verschieden ist, je schärfer ausgeprägt der Gegensatz der verbundenen Elemente ist.

Am beständigsten und am häufigsten vorkommend sind Verbindungen zwischen den eigentlichen Metallen und den zweifellos nichtmetallischen Elementen, wie Chlor, Sauerstoff oder Schwefel. Diese am stärksten negativen Elemente sind es überhaupt, welche sich mit der grössten Anzahl anderer Elemente vereinigen können. Chlorverbindungen kennt man fast von allen Elementen und von allen Sauerstoffverbindungen, mit Ausnahme des gleichfalls stark negativen Fluors. Auf der anderen Seite bildet der Wasserstoff die zahlreichsten Verbindungen, und zwar die beständigsten mit den Nichtmetallen, unbeständigere mit einigen Metallen. Die Metalle unter einander bilden zwar auch Verbindungen nach festen Verhältnissen (manche der sogenannten Legirungen), die sich aber meist leicht zersetzen und immer fast vollständig die Eigenschaften ihrer Bestandtheile zeigen. Namentlich im äusseren Ansehen und im physikalischen Verhalten können sie nicht von einfachen Metallen unterschieden werden. Im Gegensatz dazu sind in den Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen, in den Oxyden z. B., die Eigenschaften sowohl des Metalles als auch des negativen Elementes völlig verschwunden, um ganz neuen Eigenschaften Platz zu machen. — In den Verbindungen zwischen Nichtmetallen verschwinden die Eigenschaften der Bestandtheile mehr als in den Verbindungen der Metalle unter einander, wenngleich man auch öfter bemerken kann, dass erstere Verbindungen sich in mancher Hinsicht wie einfache negative Elemente verhalten. Im Allgemeinen sind jedoch auch diese Verbindungen weniger beständig als diejenigen der Nichtmetalle mit Metallen. Dies zeigt sich besonders deutlich daran, dass unter den Verbindungen der Nichtmetalle unter einander verhältnissmässig viele sich finden, welche sich explosiv zersetzen (§. 374) und welche Wärme entwickeln, wenn sie in ihre Elemente zerlegt werden (§. 479).

202. Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass sich auf die eben besprochenen Verschiedenheiten eine durchgreifende Unterscheidung für alle Elemente ebenfalls nicht gründen lässt. Welche Kriterien man auch benutzen möge, um die Elemente in zwei grosse Classen zu theilen, man kommt immer nur bei einem Theil der Elemente zu einem sicheren Resultat, während bei anderen die Stellung unsicher oder unbestimmt bleibt. Die verschiedenartigen Merkmale aber sind alle bei den gleichen

Elementen entscheidend und diese Elemente werden danach übereinstimmend in gleicher Weise eingetheilt. Darum bleibt kein Zweifel, dass die Unterscheidung in zwei Classen tief in der Natur der Elemente begründet ist. Allein wenn eine solche Zweitheilung, wie z. B. aus praktischen Gründen im speciellen Theil der Chemie, auf alle Elemente ausgedehnt werden soll, kann dies stets nur mit einer gewissen Willkür geschehen. Die Ausdrücke positiv und negativ, metallisch und nichtmetallisch, basisch und säurebildend bezeichnen eben keine absoluten Unterschiede. Dieselben dürfen streng genommen nur im vergleichenden Sinne angewandt werden, um auszusprechen, dass ein Element mehr als ein anderes den einen oder den anderen Charakter zeige. Zu diesem Zweck werden allerdings jene Ausdrücke oder andere ähnliche angesichts der Thatsachen stets unentbehrlich sein.

203. Was im Vorstehenden über die Theilung der Elemente in zwei Classen gesagt ist, gilt in gewisser Beziehung ebenfalls für die Eintheilung in Gruppen ähnlicher oder verwandter Elemente oder in Familien. Es unterliegt keinem Zweifel und ist seit lange anerkannt, dass gewisse Elemente solche zusammengehörige Gruppen bilden. Aber wenn alle Elemente in Familien vertheilt werden sollen, so zeigt sich, das dies nur möglich ist, wenn man im Voraus festsetzt, welches die entscheidenden Kriterien der Aehnlichkeit und Zusammengehörigkeit sein sollen. Denn ungemein häufig kommt es vor, dass ein Element nach einigen seiner Eigenschaften einer Gruppe, nach anderen einer anderen Gruppe anzugehören scheint.

Im speciellen Theil, wo die Gruppirung aller Elemente der Uebersichtlichkeit halber nothwendig ist, berücksichtigt man möglichst die Gesammtheit aller Eigenschaften der Elemente und dabei hat sich die Grösse des Atomgewichtes als ein leitender Gesichtspunkt erwiesen, wie unten gezeigt werden wird. Wenn es sich aber, wie jetzt, darum handelt, die Elemente in Familien einzutheilen zum Zwecke weiterer theoretischer Betrachtungen, so müssen dazu hauptsächlich diejenigen rein sachlichen Merkmale benutzt werden, welche die Zusammengehörigkeit einer Gruppe sofort und unzweideutig erkennen lassen, selbst wenn durch diese Beschränkung die Eintheilung nicht mehr mit Sicherheit über alle Elemente ausgedehnt werden kann.

Als solche Merkmale verdienen diejenigen Eigenschaften den Vorzug, welche sich durch Zahlen ausdrücken lassen. Denn verschiedene Zahlenwerthe unterscheiden stets schärfer, als Unterschiede in nicht messbaren Eigenschaften. Aber die einzige chemische Eigenschaft, welche sich ausser dem Atomgewichte durch Zahlen ausdrücken lässt, ist das Verhältniss, nach welchem sich die Atomgewichte verschiedener Elemente mit einander verbinden können. Diese Eigenschaft giebt in der That ein äusserst wichtiges Unterscheidungsmerkmal für die Elemente ab.

204. Es wurde schon darauf aufmerksam gemacht (§. 136), dass die wasserstoffreichsten Wasserstoffverbindungen verschiedener Elemente in einem Moleculargewicht, neben einem Atomgewicht des betreffenden Elementes, eine verschiedene Anzahl Atomgewichte Wasserstoff enthalten können. Stellt man alle bekannten Verbindun-

gen dieser Art, deren Moleculargewicht bekannt ist (vergl. die Tabelle §. 179), zusammen, so erhält man folgende kleine Tabelle:

HCl	H_2O	H_3N	H_4C
HBr	H_2S	H_3P	H_4Si
HJ	H_2Se	H_3As	
	H_2Fe	H_3Sb	

Die Elemente ordnen sich nach der Zahl der Wasserstoffatome, die mit einem Atom des betreffenden Elementes zu einem Molecül verbunden sind, in vier Gruppen, und in jeder Gruppe stehen solche Elemente zusammen, die auch in ihren sonstigen nicht messbaren Eigenschaften sich ähnlich sind, und von denen man weiss, dass sie häufig in entsprechenden Verbindungen die gleiche Function übernehmen können. Die durch die Zahl der Wasserstoffatome in einem Molecül der fraglichen Verbindungen gemessene Eigenschaft der Elemente steht demnach mit ihrem ganzen Charakter in engem Verband.

Die angeführten Elemente gehören jedoch sämmtlich, mit Ausnahme etwa von Arsen und Antimon, zu den deutlich negativen, nichtmetallischen. Von den übrigen Elementen bilden nur sehr wenige noch Wasserstoffverbindungen und diese sind sehr unbeständig und nicht flüchtig, so dass ihr Moleculargewicht nicht mit Sicherheit bekannt ist. Die Eintheilung nach den Wasserstoffverbindungen lässt sich daher unmittelbar nicht weiter ausdehnen.

205. Die Eigenschaft der Elemente, welche gemessen wird durch die Anzahl der Wasserstoffatome, die in einem Molecül mit einem Atome der betreffenden Elemente verbunden sein kann, nennt man den *chemischen Werth*. Ein Element heisst *einwerthig*, *zweiwerthig*, *dreiwerthig*, *n-werthig*, wenn *eines seiner Atome ein*, *zwei*, *drei* oder *n-Atome Wasserstoff zu einem Molecül zusammenhalten kann*. Das Chlor z. B. ist einwerthig wegen HCl, Schwefel zweiwerthig wegen H_2S, Stickstoff dreiwerthig wegen H_4C.

Nun wurde gelehrt (§. 132 ff.), dass Wasserstoff öfter Atom für Atom vertreten werden kann durch die einwerthigen Elemente Chlor, Brom, Jod oder Fluor, oder auch durch gewisse Atomgruppen, wie z. B. Methyl (CH_3) oder Aethyl (C_2H_5) etc. Die Atome dieser Elemente und diese Atomgruppen erscheinen also den Wasserstoffatomen *äquivalent*. Auf diese Erfahrung wird noch ausführlich zurückzukommen sein (§. 237). Es kann aber hier darauf hingewiesen werden, dass dieselbe durch die Angaben der Tabelle des §. 179 mehrfach bestätigt wird, indem sich zeigt, dass die Verbindungen desselben Elementes mit Wasserstoff, mit den Halogenen und mit den genannten Radicalen entsprechend zusammengesetzt sind. Es enthalten z. B. gleiche Anzahl der äquivalenten Atome oder Atomgruppen in einem Molecül: ClH und $Cl(CH_3)$; OH_2 und $O(C_2H_5)_2$; PH_3, PCl_3, AsH_3, $AsCl_3$ und $As(CH_3)_2Cl$; SbH_3 und $SbCl_3$; $BoCl_3$ und $Bo(CH_3)_3$; CH_4 und CCl_4; SiH_4, $SiCl_4$ und $Si(C_2H_5)_4$ etc.

Gestützt auf diese Thatsachen kann man die obige Definition ausdehnen und *den chemischen Werth* bezeichnen als ein Maass nicht nur *für die Verbindungsfähigkeit eines Elementes gegen Wasserstoff*, sondern auch *gegen andere Elemente und Radicale*,

die mit Wasserstoff äquivalent sein können. Man kann danach den chemischen Werth eines Elementes aus der Zusammensetzung einer flüchtigen Chlorverbindung oder einer Methylverbindung etc. ableiten, auch wenn eine entsprechende Wasserstoffverbindung nicht bekannt ist.

206. Die Tabelle des §. 179 enthält noch viele Verbindungen, welche dies ermöglichen und die Eintheilung der Elemente nach ihrem chemischen Werthe kann dadurch noch beträchtlich ausgedehnt werden. Die folgende Tabelle enthält alle Elemente, für welche die Bestimmung des chemischen Werthes in dem angegebenen Sinne bis heute möglich ist, geordnet nach dem chemischen Werthe, d. h. geordnet, rein empirisch, nach der Anzahl von Atomen Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod oder Fluor, oder von äquivalenten Atomgruppen, wie z. B. Aethyl oder Methyl, welche mit einem Atom des betreffenden Elementes in einem Molecül einer flüchtigen Verbindung vereinigt sind.

einwerthig	zweiwerthig	dreiwerthig	vierwerthig	fünfwerthig	sechswerthig
Cl	O	N	C	P	W
Br	S	(P)	Si	Nb	
J	Se	As	Ti	Ta	
Fl	Te	Sb	Zr	(W)	
Tl	Zn	Bo	Sn	Mo	
H	Cd	In	Pb		
	Hg	Bi	(Vd)		
	(Pb)		Ur		

Es zeigt diese Zusammenstellung deutlich, dass diejenigen Elemente, welche nach ihren sonstigen Eigenschaften nahe verwandt sind, auch in der Regel gleichen chemischen Werth haben. Aber es ergiebt sich auch, dass die Eintheilung nach dem chemischen Werthe manche Elemente zusammenbringt, welche sonst keine gemeinsamen Eigenschaften haben. Das metallische stark positive Thallium z. B. erscheint einwerthig, wie das negative Chlor und die anderen Halogene. Sauerstoff und Schwefel sind zweiwerthig neben Quecksilber und Zink; Kohlenstoff ist neben Blei vierwerthig, und auch das Vanad erscheint (in dem flüchtigen Tetrachlorid) vierwerthig, während dasselbe nach sonstigen Eigenschaften eher zu den dreiwerthigen Elementen der Phosphorgruppe gehört.

Ueberdies findet man den chemischen Werth öfter verschieden gross in verschiedenen Verbindungen desselben Elementes. Blei erscheint z. B. zweiwerthig in $PbCl_2$ und vierwerthig in $Pb(C_2H_5)_4$, Wolfram fünfwerthig in WCl_5 und sechswerthig in WCl_6. Der chemische Werth ist demnach, wenigstens nach der gegebenen rein empirischen Definition, keine durchaus constante Grösse.

Die Betrachtung des chemischen Werthes, wie er sich unmittelbar aus der Beobachtung herleitet, würde daher nicht genügen, um die Elemente nach ihren wichtigsten Analogien in Familien einzutheilen, selbst wenn sich derselbe für eine grössere Zahl von Elementen unzweideutig feststellen liesse. Andere Eigenschaften müssten jedenfalls noch nebenher berücksichtigt werden.

207. Für kaum die Hälfte aller Elemente jedoch sind bis jetzt Verbindungen bekannt, welche unmittelbar in der vorher erläuterten

Weise auf den chemischen Werth zu schliessen erlauben. Als Merkmal für die Gruppirung der übrigen Elemente muss man sich mit den Zusammensetzungsverhältnissen ihrer Verbindungen ohne Rücksicht auf die Moleculargewichte begnügen. Mustert man nun zu diesem Zwecke alle Chlorverbindungen der Elemente, die flüchtigen und die nicht flüchtigen, indem man nichts beachtet als die Zahl der Atomgewichte Chlor, die darin auf ein Atomgewicht des betreffenden Elementes kommen, so lässt sich zwar im Allgemeinen keine deutliche Regelmässigkeit erkennen, weil die meisten Elemente in mehreren Verhältnissen sich mit Chlor verbinden können. Allein zwei Gruppen mindestens heben sich doch deutlich heraus: die Alkalimetalle, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, deren Atomgewicht nur in einem Verhältnisse, mit einem Atomgewicht Chlor sich vereinigt; und die Metalle der alkalischen Erden, Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum, die, so viel bekannt, auch nur eine Chlorverbindung, von einem Atomgewicht Metall auf zwei Atomgewichte Chlor, bilden. Zu letzteren gesellt sich noch das Zink und das Cadmium, deren einzig bekannte Chlorverbindungen auch nach demselben Verhältnisse zusammengesetzt sind.

Nur in einem Verhältnisse, nämlich drei Atomgewichte Chlor auf ein Atomgewicht der Elemente, verbinden sich ferner mit Chlor das Bor, das Aluminium und wahrscheinlich auch Gallium und Indium, — Elemente, von welchen namentlich die drei letzten auch sonst unverkennbare Aehnlichkeit mit einander besitzen. Für andere Gruppen tritt zwar in der Zusammensetzung der Chlorverbindungen die Zusammengehörigkeit nicht ohne Weiteres deutlich hervor; aber man kann umgekehrt leicht zeigen, dass Elemente, welche nach anderen Eigenschaften sicher zusammengehören, auch nach denselben Verhältnissen sich mit Chlor verbinden, wenn auch nicht jede Verbindungsstufe, welche ein Element bildet, bei allen Elementen derselben Gruppe wiedergefunden wird. Die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium und Zinn z. B., die in ihren flüchtigen Verbindungen gegen Wasserstoff und Chlor vierwerthig sind, bilden wohl meist noch feste Verbindungen mit weniger als vier Atomen Chlor auf ein Atomgewicht der betreffenden Elemente, aber keine Verbindungen mit höherem Chlorgehalt. Die Formel RCl_4 der höchsten Chlorverbindungen, worin R ein Atomgewicht eines der genannten Elemente bedeutet, ist demnach charakteristisch für diese Gruppe. — Die Elemente der Phosphorgruppe sind dadurch charakterisirt, dass sie sich mit drei oder mit fünf, aber nicht mit mehr Atomgewichten Chlor verbinden können etc. Solche Beziehungen würden wahrscheinlich noch deutlicher und vollständiger hervortreten, wenn man die Darstellung verschiedener Chlorverbindungsstufen unter noch mehr variirenden Umständen versuchte. Hervorzuheben ist, dass keine Verbindungen bekannt sind, die mehr als 6 Atomgewichte Chlor auf ein Atomgewicht eines anderen Elementes enthalten.

208. Fast noch wichtiger als die Chlorverbindungen sind für die Classificirung der Elemente ihre Sauerstoffverbindungen oder Oxyde. Mit Sauerstoff verbinden sich alle Elemente mit Ausnahme des Fluors, und als Sauerstoffverbindungen treten sie uns meist in der Natur

10*

entgegen. Die Oxyde der Elemente sind darum am vollständigsten bekannt und ihre Zusammensetzungsverhältnisse gestatten die beste Uebersicht über die Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten derselben. Die meisten Sauerstoffverbindungen sind jedoch nicht flüchtig und ihr Moleculargewicht bis jetzt nicht näher bekannt. Man ist allein auf die Formeln angewiesen, welche am einfachsten die Zusammensetzungsverhältnisse mittelst der Atomgewichte darstellen.

Bei den meisten Elementen beobachtet man überdies mehrere Oxydationsstufen, die sich in der Regel nicht nur im Sauerstoffgehalt, sondern auch in den sonstigen chemischen Eigenschaften von einander unterscheiden, in ähnlicher Weise wie die Oxyde verschiedener Elemente.

Man muss daher zur Classificirung der Elemente nicht nur vergleichen, nach welchen Verhältnissen sie sich überhaupt mit Sauerstoff verbinden können, sondern auch wie sich die Verbindungen bei gleichem relativem Sauerstoffgehalt in ihren Eigenschaften unterscheiden.

Die letztere Aufgabe wird dadurch leichter gemacht, dass die wichtigsten in Betracht kommenden chemischen Eigenschaften der Oxyde sicher und bestimmt definirt und erkannt werden können, in Folge der Beziehungen zwischen den Oxyden einerseits und den sogenannten Oxydhydraten oder Hydroxyden und den Sauerstoffsalzen andererseits. In den Sauerstoffsalzen wurde bereits mehrfach neben dem Sauerstoff ein basisches (positives) und ein säurebildendes (negatives) Element unterschieden. Der Gegensatz tritt u. A. bei der Elektrolyse hervor, wo das positive Element an den negativen Pol geht, und das negative an den positiven Pol; er zeigt sich aber namentlich auch in den beiden Hydroxyden, aus welchen ein Salz entstanden gedacht werden kann. Das eine dieser Hydroxyde mit dem negativen Elemente ist eine Säure und das andere, das positive Element enthaltend, eine Base. Die Hydroxyde können aus Oxyden durch Wasseraufnahme entstanden gedacht werden, und obgleich an den Oxyden selbst ein entsprechender Gegensatz direct nicht bemerklich ist, unterscheidet man sie doch auch als basische und als saure Oxyde, je nachdem sie basischen oder sauren Hydroxyden entsprechen oder je nachdem sie in den Salzen, welche sie bilden können, das positiv oder das negativ functionirende Element liefern.

Manche Elemente bilden ausschliesslich saure Oxyde. Die sauren Oxyde enthalten im Allgemeinen mehr Sauerstoff als die basischen. Bei sehr vielen Elementen sind die niedrigeren Oxydstufen basisch und die höheren sauer. Bei manchen kennt man auch mittlere Oxyde, die mehr oder weniger indifferent sind oder die bald saure, bald basische Eigenschaften zeigen können, je nachdem man sie starken Basen oder starken Säuren gegenüberstellt. Ausserdem giebt es noch sogenannte Superoxyde und Suboxyde, die nur unter besonderen Umständen entstehen, sehr wenig beständig sind und weder Hydroxyde noch Salze bilden.

209. Die Beziehung der Oxyde zu den Hydroxyden und den Salzen ist noch in einer Hinsicht von Wichtigkeit für den augenblicklich behandelten Gegenstand; sie gestattet unsere Kenntniss der Verbindungsfähigkeit der Elemente gegen Sauerstoff zu erweitern, in indirecter Weise, über die wirklich beobachteten Oxydformen hinaus.

Die Erfahrung lehrt nämlich, dass die Formeln der Sauerstoffsalze und der Hydroxyde sich in den meisten Fällen, die ersteren aus der Summe der Formeln eines basischen und eines sauren Oxydes, die anderen aus den Formeln eines Oxydes und des Wassers ableiten, indem diese Formeln gleich sind jener Summe, oder gleich einem Bruchtheile derselben, falls eine Theilung möglich ist. Man hat diesen Thatsachen entsprechend die Verbindungen, die man jetzt gewöhnlich Hydroxyde nennt, früher meist als Hydrate der Oxyde aufgefasst und benannt. Man hat angenommen, dass sie aus dem Oxyd und Wasser durch Addition entstehen (§. 226). Man weiss jetzt, dass der Vorgang in der Regel nicht so einfach ist; die Bildung der Hydroxyde aus den Oxyden beruht vielmehr gewöhnlich auf Umsetzung. Es entstehen aus den vereinigten Molecülen der Bestandtheile in der Regel mehr als ein Molecül der Verbindung (§§. 231 bis 233). Dies hindert jedoch nicht, dass man wie früher aus der Zusammensetzung eines Hydroxydes auf die Zusammensetzung des entsprechenden Oxydes, welches durch Wasseraufnahme in das Hydroxyd übergeht oder durch Wasserabgabe aus dem Hydroxyd entsteht, schliessen kann, indem man von der Formel des Hydroxydes die Formel des Wassers abzieht. Es ist nur zu berücksichtigen, dass die Formel des Wassers mit dem heutigen Atomgewicht des Sauerstoffs jedenfalls 2 Atomgewichte Wasserstoff enthält, während die einfachste Formel der Hydroxyde öfter nur eines oder eine ungerade Anzahl enthalten kann. Die genetische Beziehung zwischen den Hydroxyden und Oxyden lässt sich daher allgemein nur darstellen, wenn man von der verdoppelten Formel der Hydroxyde ausgeht. Sei RO_mH_n die Formel irgend eines Hydroxydes, wenn R ein Atomgewicht irgend eines Elementes, und m und n die Anzahl der Atomgewichte Sauerstoff und Wasserstoff bedeuten, so ist die einfachste Formel des entsprechenden Oxydes:

$$2\,RO_mH_n - n\,H_2O = R_2O_{2m-n} \text{ oder } = RO_{\frac{2m-n}{2}},$$

wenn die Halbirung möglich ist.

Man überzeugt sich leicht, dass dieser Ausdruck überall durch die Erfahrung bestätigt wird, wo die zusammengehörigen Oxyde und Hydroxyde bekannt sind. Es entsprechen sich z. B. KOH und K_2O, CaO_2H_2 und Ca_2O_2 oder CaO, FeO_3H_3 und Fe_2O_3, NO_3H und N_2O_5, SO_4H_2 und S_2O_6 oder SO_3 etc. Auch wenn mehrere Hydroxyde einem Oxyd entsprechen, bestätigt sich die Regel. Die Formeln der gewöhnlichen Phosphorsäure, PO_4H_3, der Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4$, und der Metaphosphorsäure, PO_3H, führen alle zu dem Oxyd P_2O_5, mit welchem sie in der That in genetischer Beziehung stehen. — Nun sind aber nicht immer die Oxyde und Hydroxyde, welche sich nach der aufgestellten Formel entsprechen müssten, beide bekannt, vielleicht nur deshalb, weil die Darstellung der fehlenden Verbindungen noch nicht unter den richtigen Bedingungen versucht ist. Die obige Regel gestattet aber für jedes bekannte Hydroxyd die Formel eines entsprechenden Oxydes zu berechnen, und diese berechneten Formeln können neben den Formeln der wirklich bekannten Oxyde als Maass für die Verbindungsfähigkeit des betreffenden Elementes gegen Sauerstoff benutzt werden.

Ganz Aehnliches gilt für die Sauerstoffsalze. Da deren Formel in den meisten Fällen sich als die Summe der Formeln basischer und

saurer Oxyde darstellt, oder als ein Bruchtheil dieser Summe, so kann man aus dieser Formel die Zusammensetzung von einem der betreffenden Oxyde berechnen, wenn man die Zusammensetzung des anderen kennt, indem man die bekannte Oxydformel von der nöthigenfalls vervielfachten Formel des Salzes abzieht. Auch auf diesem Wege gelangt man öfter zu Formeln von Oxyden, welche noch nicht in freiem Zustande bekannt sind.

In Folgendem sind mehrfach solche hypothetische Oxyde neben anderen wirklich dargestellten aufgeführt, z. B. Li_2O entsprechend $LiOH$, oder Cl_2O_7 entsprechend $KClO_4$ etc. — Es handelt sich dabei nur um ein Maass für die Verbindungsfähigkeit der Elemente gegen Sauerstoff und diese wird in der That nach den heutigen Ansichten ebenso gut durch die aus den Hydroxyden und Salzen abgeleiteten hypothetischen Oxydformen, wie durch die wirklich existirenden Oxyde gemessen (vergl. §. 328). Zur Beurtheilung der Verbindungsfähigkeit der Elemente gegen Sauerstoff steht daher ein ziemlich umfangreiches Beobachtungsmaterial zur Verfügung.

210. Ueberblickt man nun alle Oxydformen der Elemente, die wirklich beobachteten, wie diejenigen, von welchen nur entsprechende Hydroxyde oder Salze bekannt sind, so gewahrt man zunächst, wie bei den Chlorverbindungen, eine ziemlich grosse Mannigfaltigkeit, jedoch in engen Grenzen des Atomzahlverhältnisses. Die wichtigsten Oxyde sind alle nach den Formeln R_2O, RO, R_2O_3, RO_2, R_2O_5, RO_3, R_2O_7 und RO_4 zusammengesetzt. Ausserdem existiren nur noch unbeständige Suboxyde mit geringerem Sauerstoffgehalt, z. B. von der Formel R_4O, und Zwischenformen, z. B. R_3O_4, die meist als Verbindungen einer niederen basischen mit einer höheren sauren Oxydform desselben Elementes angesehen werden dürfen. Mehr als vier Atomgewichte Sauerstoff findet man in keinem Oxyd mit einem Atomgewicht irgend eines Elementes verbunden.

Im Uebrigen sind die Verbindungsformen der verschiedenen Elemente noch zu ungleichmässig untersucht, um aus einer Vergleichung aller Oxyde, welche im speciellen Theil beschrieben sind, Schlüsse ziehen zu können. Es soll hier nur gezeigt werden, dass gewisse Gruppen von Elementen auch durch ihre Oxyde und deren Eigenschaften sich als verwandte erweisen und zwar dieselben Elemente, die auch nach anderen Kennzeichen zusammengehören. Die Aehnlichkeit giebt sich zu erkennen sowohl in den Formen der Oxyde, welche die Elemente überhaupt bilden, als auch in dem chemischen Charakter gleich zusammengesetzter Oxyde.

Die Alkalimetalle bilden die niedrigsten Oxydationsstufen, wie sie auch mit der kleinsten Menge Chlor sich verbinden. Man kennt von denselben hauptsächlich die stark basischen Oxyde, welche nach der Formel R_2O zusammengesetzt sind, z. B. K_2O, resp. die entsprechenden Hydroxyde und Salze, z. B. $LiOH$, oder $RbNO_3$ —, und ausserdem nur unbeständige, leicht Sauerstoff abgebende Superoxyde von der Formel RO oder RO_2, denen weder Hydroxyde noch Salze entsprechen, z. B. NaO oder KO_2.

Für die Metalle der alkalischen Erden ist die Oxydform RO charakteristisch, z. B. MgO. Die Hydroxyde, welche derselben ent-

sprechen, sind bei ihnen auch starke Basen, z. B. BaO_2H_2. Andere Salze oder Hydrate bildende Oxyde kennt man daneben nicht, sondern nur noch Superoxyde von der Zusammensetzung RO_2, z. B. BaO_2. Zink und Cadmium schliessen sich, wie auch mit Rücksicht auf die Chlorverbindungen, an diese Gruppe an, da deren einzig bekannte Oxyde gleichfalls nach der Formel RO zusammengesetzt sind und basische Eigenschaften haben.

Die nächst höhere Stufe R_2O_3 kommt als einzige Oxydform bei dem Aluminium und seinen Verwandten vor. Die Oxyde und Hydroxyde dieser dritten Gruppe unterscheiden sich in chemischer Beziehung wesentlich von den Oxyden der beiden vorher besprochenen Gruppen. Sie zeigen zwar noch schwach basische Eigenschaften, indem sie, mit starken Säuren zusammengebracht, Salze bilden, in welchen das betreffende Metall die Function des basischen Elementes hat, z. B. Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$. Aber gegen die stark basischen Hydroxyde der Alkalimetalle verhalten sie sich selbst wie schwache Säuren; es entstehen salzartige Verbindungen, in welchen jetzt jene Metalle als negativer, säurebildender Bestandtheil auftreten, z. B. $KAlO_2$. Der negative Charakter ist in dem Bor, der positive in dem Aluminium (dem Indium und Gallium) mehr ausgeprägt. Die Gruppe bildet gleichsam einen Uebergang zu den folgenden, in denen die säurebildenden Eigenschaften stärker hervortreten.

RO_2 ist die höchste Oxydform in der Gruppe der vierwerthigen Elemente. Bei Silicium und bei Zirkon ist sie auch die einzig bekannte, während Kohlenstoff, Titan und Zinn ausserdem noch niedrigere Oxyde bilden. Die Oxyde RO_2 haben alle vorwiegend sauren Charakter, wenn sie auch schwache Säuren liefern; nur SnO_2 kann zugleich basische Eigenschaften zeigen, z. B. der Salpetersäure oder Phosphorsäure gegenüber. Die niedrigeren Oxyde sind theils indifferent wie CO, theils basisch wie SnO. Das Charakteristische dieser Gruppe hinsichtlich ihrer Verbindungsfähigkeit mit Sauerstoff ist demnach ihre höchste Oxydstufe und es ist bemerkenswerth, dass das Blei, welches nach seiner flüchtigen Methylverbindung gleichfalls vierwerthig erscheint, sich in seiner höchsten Oxydform auch an dieselbe Gruppe anschliesst. PbO_2 ist zwar viel leichter zersetzbar als die anderen entsprechenden Oxyde, aber es kann sowohl schwach basische als auch schwach saure Eigenschaften zeigen, wie SnO_2.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei den Verwandten des Phosphors, des Schwefels und des Chlors; für jede dieser Familien ist eine bestimmte höchste salzbildende Oxydform charakteristisch, die sich, mit vorwiegend sauren Eigenschaften, bei allen Gliedern der Gruppe vorfindet. Je höher der Sauerstoffgehalt dieser höchsten charakteristischen Oxydform ist, desto zahlreicher beobachtet man daneben noch niedrigere Oxydstufen, die, je nach dem Sauerstoffgehalt und nach der Natur der einzelnen Elemente wechselnd, bald sauer, bald indifferent, bald basisch sind. Diese Gruppen unterscheiden sich dadurch wesentlich von den drei zuerst betrachteten, welche jede durch eine Oxydform gekennzeichnet ist, die entweder allein beobachtet wird, oder die wenigstens allein Hydrate und Salze zu bilden fähig ist.

In der Phosphorgruppe ist die höchste Oxydform R_2O_5. Dieselbe

findet sich bei allen Gliedern sowohl als Oxyd wie in Hydraten und Salzen, mit sauren Eigenschaften. Daneben beobachtet man noch bei allen R_2O_3, häufig sauer und basisch zugleich. Ausserdem kennt man bei dem Antimon noch SbO_2 und bei dem Stickstoff alle Oxydformen, die niedriger sind als N_2O_5. — Als entferntere Verwandte dieser Familie erscheinen Vanad, Niob, Tantal und Wismuth, da diese Elemente auch R_2O_5 als die höchste bekannte Oxydform mit sauren Eigenschaften und daneben niedrigere theils saure, theils basische Oxyde bilden.

Bei Schwefel, Selen und Tellur ist RO_3 die höchste salzbildende Oxydform. Der Schwefel bildet ausserdem noch mehrere andere Oxyde, darunter eines mit höherem Sauerstoffgehalt, welches aber keine Salze bildet und sehr leicht zersetzlich ist. Oxyde von der Formel RO_2, dem Schwefeldioxyd SO_2 entsprechend, bilden auch die anderen beiden Elemente. Alle Hydroxyde dieser Gruppen sind Säuren. Der basische Charakter ist, bis auf geringe Spuren bei dem Tellur, völlig verschwunden.

Die Oxydform R_2O_7 findet sich als höchste, freilich nur in Hydraten und Salzen, bei dem Chlor und seinen Verwandten, auch wieder neben mehreren niedrigeren Oxyden, die jedoch alle, wie die höchste, saure Eigenschaften haben. Das Fluor, welches gewöhnlich zu dieser Gruppe gerechnet wird, macht eine Ausnahme, insofern es sich, soviel bekannt, mit Sauerstoff gar nicht verbinden kann. — Die höchste überhaupt beobachtete Oxydform RO_4 zeigen Osmium und Ruthenium, zwei ebenfalls verwandte Elemente.

Die Betrachtung der Sauerstoffverbindungen ergiebt also, dass verwandte Elemente gleiche charakteristische Oxydformen mit ähnlichen Eigenschaften bilden. Wie weit man umgekehrt aus den Oxydformen, die ein Element bilden kann, auf ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe schliessen kann, wird alsbald noch zu erörtern sein.

211. Die bisher besprochenen Merkmale gestatten zwar nicht, alle Elemente streng in Classen und Gruppen zu theilen, aber sie beweisen ohne Zweifel, dass man die folgenden sieben Gruppen als Verwandte zusammenstellen darf:

1. Gruppe (H), Li, Na, Ka, Rb, Cs (Ag);
2. „ Mg, Ca, Sr, Ba, (Zn, Cd);
3. „ (Bo), Al, Ga, In;
4. „ C, Si, Ti, Zr, Sn, (Pb);
5. „ N, P, As, Sb, (V, Nb, Ta, Bi);
6. „ O, S, Se, Te;
7. „ (Fl), Cl, Br, J.

Die meisten dieser Elemente werden seit lange in derselben Weise zu Gruppen zusammengestellt mit Rücksicht auf die Gesammtheit ihrer chemischen Eigenschaften, und die schärferen Kennzeichen, der chemische Werth oder die Verbindungsstufen der Chloride und Oxyde, bestätigen die angenommene Verwandtschaft. Bei einigen Gruppen sind entferntere Verwandte, die auch wesentlich dieselben Verbindungsformen zeigen, in Klammern beigefügt. Uebrigens erkennt man leicht, dass auch unter den anderen Elementen einer Gruppe trotz wesentlicher Aehnlichkeit doch

ganz beträchtliche Verschiedenheiten bestehen. Es wird davon noch die Rede sein.

Die Gruppen sind geordnet nach steigendem Sauerstoffgehalte der charakteristischen Oxydationsstufen, die im vorangehenden Paragraphen besprochen sind. Nach dieser Reihenfolge werden wir sie auch im Folgenden als erste, zweite etc. bis siebente Gruppe kurz bezeichnen.

212. Die Beziehung der Elemente zu einander, welche durch die Zusammenstellung in Gruppen nach ihrer Aehnlichkeit Ausdruck findet, wird nun in höchst merkwürdiger Weise beleuchtet, wenn man die *Atomgewichte* berücksichtigt. Es zeigt sich nämlich, dass *in jeder Gruppe sich dieselben Differenzen der Atomgewichte annähernd wiederholen.*

Man hat z. B.:

		Diff.			Diff.			Diff.			Diff.
Li =	7		Mg	24		N =	14		Fl	19	
		16			16			17			16,5
Na =	23		Ca	40		P =	31		Cl	35,5	
		16			47			44			44,5
K =	39		Sn	87		As =	75		Br	80	
		46			50			45			47
Rb =	85		Ba	137		Sb =	120		J	127	
		48									
Cs =	133										

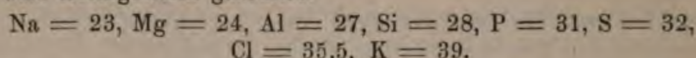
Die Differenz der Atomgewichte beträgt jedesmal zwischen den ersten Gliedern einer Familie 16 bis 17 und zwischen den anderen Gliedern mit höherem Atomgewicht im Durchschnitt etwa 48, freilich mit Schwankungen zwischen 44 bis 50. Von dem genauen Werthe der Differenzen, wo dieselben sicher bestimmbar sind, wird später (§. 220) die Rede sein, nachdem gezeigt worden ist, wie sich die offenbar vorhandene, wenn auch nur angenähert gültige, Regelmässigkeit verallgemeinern lässt.

Dass eine solche Regelmässigkeit besteht, weiss man seit lange. Viele Chemiker haben sich oft damit beschäftigt, aber erst in den letzten Jahren ist die Bedeutung derselben besser erkannt worden. Was nämlich die annähernde Gleichheit der Differenzen in den verschiedenen Gruppen ähnlicher Elemente lehrt, lässt sich mit anderen Worten so aussprechen: *Ordnet man alle Elemente der verschiedenen Gruppen in eine Reihe nach steigendem Atomgewicht, so wiederholen sich gewisse charakteristische Eigenschaften in dieser Reihe jedesmal, wenn das Atomgewicht um gewisse bestimmte Grössen gewachsen ist. Die Eigenschaften der Elemente scheinen also in periodischer Weise mit dem Atomgewicht veränderlich zu sein.*

Dies folgt zunächst nur für die Elemente, welche sich nach ihrer Aehnlichkeit schon in Gruppen zusammenstellen liessen und für welche die annähernd gleichen Differenzen beobachtet sind. Es muss sich aber daran die Frage knüpfen, ob eine solche Abhängigkeit sich auch erkennen lässt, wenn man *andere, oder alle Elemente nach ihrem Atomgewicht ordnet.*

213. Als Antwort auf diese Frage erkennt man leicht, dass zwischen zwei Elementen derselben Gruppe sich dem Atomgewichte nach Elemente anderer Gruppen in regelmässiger Reihenfolge einschalten. Das deutlichste Beispiel bieten die Elemente, deren Atomgewicht zwischen

dem des Natriums (= 23) und dem des Kaliums (= 39) liegen, nämlich nach dem Atomgewicht geordnet:



Na = 23, Mg = 24, Al = 27, Si = 28, P = 31, S = 32,
Cl = 35,5, K = 39.

Es sind dies die Vertreter der sämmtlichen sieben Hauptgruppen, welche hauptsächlich durch die Verbindungsformen ihrer Wasserstoff-, Chlor- und Sauerstoffverbindungen sich unterscheiden, und sehr bemerkenswerther Weise ordnen sie sich nach ihren Atomgewichten genau so wie sie nach ihren Verbindungsformen auf einander folgen würden. Die charakteristischen Oxydformen (§. 210) sind: Na_2O, Mg_2O_2, Al_2O_3, Si_2O_4, P_2O_5, S_2O_6, Cl_2O_7, K_2O, wenn alle Formeln auf zwei Atomgewichte des Metalls bezogen werden, um die Regelmässigkeit besser hervortreten zu lassen. Der Sauerstoffgehalt nimmt stetig zu vom Natrium bis zum Chlor. Alle Oxydformen sind vertreten mit Ausnahme der höchsten RO_4, die sich überhaupt nur bei einigen Elementen mit hohem Atomgewicht findet. — Die höchsten Chlorverbindungen sind: NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $SiCl_4$, PCl_5, SCl_4, . . . KCl. Der Chlorgehalt nimmt regelmässig zu bis zum Phosphor; vom Schwefel kennt man nur SCl_4, aber die Jodverbindung SJ_6 würde die regelmässige Reihe noch weiter fortsetzen.

Der chemische Werth (§. 206) lässt sich nur für die letzten vier Elemente der Reihe vor dem Kalium sicher feststellen. Derselbe ändert sich aber bei diesen auch regelmässig mit steigendem Atomgewicht und zwar nimmt er ab, wie die folgenden flüchtigen Wasserstoffverbindungen von bekanntem Moleculargewicht lehren: SiH_4, PH_3, SH_2, ClH.

Auch der allgemeine Charakter, soweit sich darüber urtheilen lässt, ändert sich in der Reihe der betrachteten Elemente regelmässig mit dem Atomgewicht. Am Anfang stehen Metalle, am Ende die Nichtmetalle. Unter den Metallen steht Natrium voran, welches am stärksten positive Eigenschaften hat, dann folgt das gleichfalls stark basische Magnesium. Das Aluminium, dessen Hydroxyd als Base und als Säure auftreten kann, vermittelt den Uebergang zu den Nichtmetallen, deren Hydroxyde Säuren sind. Das Silicium, das erste der Nichtmetalle, bildet die schwächste Säure, das Chlor als letztes hat am stärksten negative Eigenschaften. Seine Wasserstoffverbindung HCl ist eine starke Säure, während die Wasserstoffverbindung des Schwefels nur schwach sauer, die des Phosphors und Siliciums dagegen indifferent oder schwach basisch sind.

214. Die Regelmässigkeit, welche sich in dem vorgeführten Beispiele unverkennbar zeigt, muss zu dem Versuche ermuthigen, alle Elemente in ähnliche Reihen zusammenzustellen und so eine natürliche Ordnung der Elemente, auf die Grösse ihrer Atomgewichte gegründet, herzustellen. Aber man darf nicht erwarten, dass ein solcher Versuch sich ohne Schwierigkeit wird durchführen lassen. Denn erstlich werden fortwährend neue Elemente noch entdeckt und es ist unwahrscheinlich, dass wir alle die Elemente schon kennen, welche die vermuthete natürliche Ordnung ausfüllen. Durch Lücken in dieser Ordnung wird ihre Herstellung aber wesentlich erschwert werden. Ferner sind uns für viele Elemente die Atomgewichte nur ungenau, für manche nur in roher Annäherung bekannt, wodurch ebenfalls die Ordnung gestört erscheinen kann. Endlich ist es denkbar, dass die Anordnung allein nach den Atomgewichten nur

ein angenäherter und unvollständiger Ausdruck für die wahren noch unbekannten Beziehungen der Elemente zu einander ist.

Unter diesen Umständen bleibt nichts übrig als der Versuch, die deutlich erkannten Regelmässigkeiten zur Errichtung eines Gerippes zu benutzen, in welches sich die übrigen Elemente nach ihren Atomgewichten und ihren sonstigen Eigenschaften einfügen lassen müssen, wenn wirklich die vermuthete natürliche Ordnung besteht. Man muss die ganze Reihe der nach ihren Atomgewichten geordneten Elemente jedesmal abbrechen, bei Elementen, welche deutlich zu einer und derselben Gruppe gehören, und zusehen, wie weit sich in den einzelnen Abschnitten die Regelmässigkeiten wiederholen, welche für den Abschnitt zwischen Na und K bereits nachgewiesen wurden.

215. Die gefürchteten Schwierigkeiten zeigen sich sogleich, wenn man bei den Elementen mit kleinstem Atomgewicht beginnt. Der Wasserstoff, dessen Atomgewicht am kleinsten von allen ist, nimmt offenbar eine ganz isolirte Stellung ein. Denn da derselbe nur ein Chlorid, HCl, und ein beständiges Oxyd, H_2O, neben einem unbeständigen Superoxyd bildet, so würde er einzig zu den Alkalimetallen passen. Allein das Element mit nächst höherem Atomgewicht $Li = 7$ gehört ebenfalls zu dieser Gruppe. Die zwischenliegenden Elemente sind uns unbekannt oder sie existiren nicht. Vom Lithium bis zu dem Alkalimetall mit nächst höherem Atomgewicht, dem Natrium folgen:

$$Li = 7,\ (Be = 9{,}1),\ Bo = 11,\ C = 12,\ N = 14,\ O = 16,\ Fl = 19.$$

Man erkennt in dieser Reihe wieder die Vertreter der sieben Hauptgruppen in derselben Folge, wie in der zuerst betrachteten Reihe der Elemente vom Natrium bis zum Kalium. Dabei muss freilich bemerkt werden, dass die Beryllerde in manchen ihrer Eigenschaften der Thonerde näher steht als den alkalischen Erden der zweiten Gruppe. Die Formel der Beryllerde wurde deshalb öfter Be_2O_3, analog Al_2O_3, geschrieben, wonach $Be = 13{,}6$ wäre. Unter dieser Annahme würde in der ersten Reihe ein Element fehlen, dort wo in der zweiten Reihe das Magnesium steht, und es würde das Beryllium durch sein Atomgewicht an eine Stelle gesetzt zwischen dem Kohlenstoff und dem Stickstoff, wohin es seinen Eigenschaften nach nicht passt und wo es in der anderen Reihe kein Analogon fände. Auch bezüglich des Bors sind Zweifel ausgesprochen worden, ob dasselbe als ein Vertreter der Aluminiumgruppe wirklich gelten könne, ob dasselbe nicht vielmehr mit dem Vanadin verwandt sei und in die fünfte Gruppe gehöre. Es wird angegeben, dass es ein Oxychlorid, $BOCl_3$, bilden könne, wie die meisten Elemente in der fünften Gruppe, die in der dritten aber nicht. Weitere Erfahrungen müssen über diese Fragen noch entscheiden. Aber abgesehen von diesen Zweifeln hinsichtlich des Berylliums [1]) und des Bors ist in den beiden ersten Abschnitten der Reihe der Elemente, welche durch die Alkalimetalle begrenzt werden, die Anordnung in Bezug auf chemischen Werth, Verbindungsformen der Chloride und Oxyde, und nach dem allgemeinen chemischen Charakter

[1]) Nachdem neuerdings die Molecularformel des Berylliumchlorids $BeCl_2 = 80.1$, worin $Be = 9.1$, durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt worden, dürften diese Zweifel bezüglich des Berylliums als beseitigt gelten.

identisch. Es tritt mit überraschender Deutlichkeit die periodische Abhängigkeit jener Eigenschaften von dem Atomgewicht hervor.

So einfach wie es nach diesen beiden ersten Perioden erscheinen könnte, bleibt jedoch die Ordnung nicht, wenn man zu höheren Atomgewichten kommt. Die Atomgewichtsdifferenz, die vom Lithium zum Natrium und vom Natrium zum Kalium ungefähr 16*, war, beträgt vom Kalium bis zu dem nächstfolgenden Alkalimetall, dem Rubidium, 46. Dem entsprechend enthält der dritte Abschnitt statt sieben Elemente, wie die ersten beiden Abschnitte, die folgenden 17:

K = 39, Ca = 40, Sc = 44, Ti = 50, V = 51, Cr = 52, Mn = 55,
Fe = 56, Ni = 59, Co = 59, Cu = 63, Zn = 65, Ga = 70, . . .
As = 75, Se = 79, Br = 80, Rb = 85.

Der Abschnitt beginnt und endigt wie die beiden ersten Perioden. Auf das Kalium folgt als Repräsentant der zweiten Gruppe Calcium, wie auf Natrium Magnesium. Dann folgt das kürzlich entdeckte seltene Scandium mit dem Atomgewicht 44, welches die Gruppe des Aluminiums vertritt, zu der es in der That sehr wahrscheinlich gehört, und das Titan, welches als Vertreter der Siliciumgruppe gelten darf. Am Schlusse des Abschnittes folgen Arsen, Selen und Brom, welche deutlich die fünfte, sechste und siebente Gruppe repräsentiren. Dazwischen fügen sich aber eine Reihe von Elementen ein, die in den ersten Perioden fehlen. Es muss jedoch auffallen, dass bei diesen eingeschalteten Elementen manche, wenn auch nicht alle, charakteristischen Eigenschaften in derselben Ordnung sich wiederholen, wie in den einfacheren ersten Reihen. Auf das Titan, als Analogon des Siliciums, folgt das Vanad, entsprechend dem Phosphor in der vorhergehenden Reihe, mit welchem Element das Vanad in der That verwandt ist (unter Anderem durch die höchste Oxydform V_2O_5); dann das Chrom mit der höchsten Oxydform CrO_3, entsprechend dem Schwefel, und das Mangan mit der höchsten Oxydform Mn_2O_7, entsprechend dem Chlor. Vanad, Chrom und Mangan anschliessend an Kalium, Calcium, Scandium und Titan würden danach für sich schon eine vollständige Reihe bilden, deren Endglieder sich allerdings in vielen Eigenschaften von den entsprechenden Gliedern der vorhergehenden Reihen beträchtlich unterscheiden. Weiterhin folgt auf das Zink, welches mit den Metallen der alkalischen Erden entfernt verwandt ist (wegen ZnO und $ZnCl_2$ etc.), das Gallium aus der Gruppe des Aluminiums. Diese beiden Elemente zusammen mit Arsen, Selen und Brom würden die meisten Stellen einer weiteren einfachen Periode in regelmässiger Folge besetzen. Es bliebe nur zwischen Gallium und Arsen eine Lücke, die durch einen unbekannten Vertreter der vierten Gruppe, ein Analogon des Siliciums und Kohlenstoffs auszufüllen wäre, und es fehlte ein deutlicher Repräsentant der ersten Gruppe. Ob an Stelle des letzteren, zu den Alkalimetallen, das Kupfer gestellt werden darf, wie es nach dem Atomgewicht scheint, ist zweifelhaft. Zwischen den beiden Reihen blieben aber jedenfalls Eisen, Kobalt und Nickel stehen, als Vertreter einer weiteren achten Familie, die in den ersten Reihen nicht durch Verwandte repräsentirt ist.

Diese Ordnung der Elemente vom Kalium bis zum Rubidium könnte in Manchem gezwungen erscheinen, wenn sich nicht in dem folgenden Abschnitte die gleichen Verhältnisse wiederholten und zu derselben Ver-

theilung führten. Vom Rubidium bis zum Cäsium beträgt die Atomgewichtsdifferenz wieder etwa 46 und dazwischen liegen 15 Elemente, an welchen sich einige charakteristische Eigenschaften zweimal wiederholen, in regelmässiger Folge, so dass man den Abschnitt wieder in zwei Reihen zerlegen kann:

Rb = 85, Sr = 87,5, Yt = 89, Zr = 90, Nb = 94, Mo = 96, . . .
Rt = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108, Cd = 112, In = 113,
Sn = 118, Sb = 120, Te = 126? J = 127, Cs = 133.

Der Abschnitt beginnt wieder mit ausgeprägten Vertretern der ersten und zweiten Gruppe; darauf folgen Elemente, die zwar alle wenigstens mit einigen ihrer Eigenschaften an die Stelle passen, an welche sie durch ihr Atomgewicht gestellt werden, die aber doch nur als entferntere Verwandte der betreffenden Gruppen angesehen werden können. Ein Analogon des Mangans scheint zu fehlen, wenn nicht das Ruthenium als solches angesehen werden soll. Dann folgen wieder einige unter einander ähnliche Elemente mit nahe gleichem Atomgewicht, die einer weiteren achten Gruppe zugetheilt werden müssen, und erst bei dem Silber und dem Cadmium beginnt eine neue Periode, in welcher mit zunehmender Deutlichkeit die Verwandtschaft mit den entsprechenden Gliedern der ersten Reihen wieder hervortritt.

Es schalten sich demnach in den beiden zuletzt betrachteten Abschnitten in die reguläre Hauptreihe, die man bei den Elementen mit kleinerem Atomgewicht findet, Nebenreihen ein, in welchen sich einige Eigenschaften der Elemente in der gleichen Ordnung wiederholen, wie in den Hauptreihen. In anderen Eigenschaften jedoch können sich die Glieder der Nebenreihen beträchtlich von denen der Hauptreihen unterscheiden und einige Elemente finden sich, die zu keiner der sieben in den Hauptreihen vertretenen Gruppen gezählt werden können, wenigstens an der Stelle nicht, an welcher sie nach ihrem Atomgewicht stehen. Diese müssen deshalb zu einer besonderen achten Gruppe zusammengefasst werden.

216. Unter den noch übrigen Elementen, mit höherem Atomgewicht als Cs = 133, findet sich kein Alkalimetall mehr. Man kann dieselben deshalb nicht mehr mit gleicher Sicherheit in Abschnitte theilen. Sie bilden aber offenbar noch Bruchstücke mehrerer solcher Abschnitte, wie schon aus dem Umstande hervorgeht, dass das höchste Atomgewicht (Ur = 240) noch um mehr als 100 grösser ist, als das Atomgewicht des Cäsiums. Die Differenz von annähernd 46 könnte sich daher noch mindestens zweimal wiederholen. Aber mit der Zahl der bekannten Elemente können zwei Abschnitte bei weitem nicht ausgefüllt werden. Um die Anordnung fortzusetzen, die bis zu dem Cäsium sich durchführen liess, muss daher eine grosse Zahl von Lücken gelassen werden für unbekannte oder nicht existirende Elemente, wobei einige Willkür nicht zu vermeiden ist. Ausserdem macht sich noch der Umstand fühlbar, dass mit steigendem Atomgewicht auch die Beobachtungsfehler in den Atomgewichten grösser werden, wie bei allen Verhältnisszahlen, wodurch die Differenzen unregelmässiger werden müssen. Es kann dadurch sogar die Reihenfolge der Elemente zweifelhaft werden, wie z. B. schon bei dem Tellur in dem vorhergehenden Abschnitt. Das gebräuchlichste Atom-

gewicht derselben, Te = 128, würde dieses Element hinter das Jod stellen, während in den anderen Reihen die Halogene auf die Vertreter der Schwefelgruppe folgen. In die obige Zusammenstellung ist daher das Tellur mit dem Atomgewicht 126, welches sich nicht aus den Fehlergrenzen der bisherigen Beobachtungen entfernt, eingereiht. Durch ein Fragezeichen ist aber die Unsicherheit angedeutet, denn selbstverständlich darf das beobachtete Atomgewicht nicht zu Gunsten einer empirischen Regelmässigkeit, wie diejenige, um welche es sich hier handelt, corrigirt werden. Wohl aber kann diese Regelmässigkeit zu einer genaueren Feststellung des Atomgewichtes in solchen zweifelhaften Fällen anregen [1]). Noch ein anderes Beispiel ähnlicher Art findet sich bei dem Osmium, welches nach seinen Eigenschaften vor dem Golde, dem Platin und dem Iridium stehen müsste, während es nach den bisher angenommenen Atomgewichten hinter diesen Metallen stünde.

Die Zahl solcher zweifelhaften Fälle beschränkt sich jedoch auf zwei oder drei. Alle anderen, namentlich alle genauer bekannten Elemente, lassen sich ohne Zwang in ein natürliches System einordnen, welches auf der Voraussetzung basirt, dass die Eigenschaften der Elemente in periodischer Folge mit steigendem Atomgewicht sich wiederholen. Nach diesem Gesetze der Atomgewichtsperioden sind die Elemente nachfolgend in eine Tabelle nach Gruppen und Reihen eingeordnet. Es sind darin alle Elemente aufgeführt mit Ausnahme der selten vorkommenden und wenig untersuchten, deren Atomgewicht und sonstige Eigenschaften noch nicht hinreichend bekannt sind, um ihre Stellung in dem Systeme mit Sicherheit beurtheilen zu können. Es mag nur gesagt sein, dass allem Anscheine nach auch diese selteneren Elemente sich in das System werden einreihen lassen.

217. In der nachstehenden Tabelle ist die Reihe der nach den Atomgewichten geordneten Elemente jedesmal bei den Vertretern der Stickstoffgruppe abgebrochen. Wo das Abbrechen geschieht, ist offenbar ganz gleichgültig, wenn in den einzelnen Abschnitten die Eigenschaften wirklich in derselben Reihenfolge wechseln. Der erkannten Regelmässigkeit würde am besten eine spiralförmige Anordnung auf einer Cylinderfläche entsprechen, bei welcher sich das letzte Glied einer jeden Reihe an das erste der folgenden Reihe anschlösse, so dass zugleich die verwandten Glieder jeder Reihe unter einander zu stehen kämen.

Durch die in der Tabelle benutzte Theilung werden die Nebenreihen, welche sich in die regulären Hauptreihen zwischen dem vierten und fünften Gliede einschalten, von letzteren getrennt und die Unterschiede beider kommen deutlicher zu Tage. Einer dieser Unterschiede ist sehr augenfällig. In den Hauptreihen springt der anfangs zunehmend negative Charakter der Elemente plötzlich und unvermittelt in den positiven über, vom Fluor zum Natrium, vom Chlor zum Kalium, vom Brom zum Rubidium, vom Jod zum Cäsium. In den Nebenreihen dagegen findet der Uebergang allmälig statt. Die Vertreter der Schwefel- und Chlorgruppe, das Chrom und das Mangan z. B., lassen nur in ihren höheren Oxydstufen

---

[1]) Neuere Bestimmungen haben das Atomgewicht des Tellurs gleich 125 ergeben, welches sich an die richtige Stelle zwischen Antimon und Jod einordnen würde.

Das Gesetz der Atomgewichtsperioden.

Gruppen									
5	6	7	8			1	2	3	4
—	—	—	—	—	—	H = 1	—	—	—
—	—	—	—	—	—	Li = 7	Be = 9,1	Bo = 11	C = 12
N = 14	O = 16	Fl = 19	—	—	—	Na = 23	Mg = 24	Al = 27	Si = 28
P = 31	S = 32	Cl = 35,5	—	—	—	K = 39	Ca = 40	Sc = 44	Ti = 50
V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56	Ni = 59	Co = 59	Cu = 63	Zn = 65	Ga = 70	—
As = 75	Se = 79	Br = 80	—	—	—	Rb = 85	Sr = 87,5	Yt = 90	Zr = 90
Nb = 94	Mo = 96	—	Rt = 103	Rh = 104	Pd = 106	Ag = 108	Cd = 112	In = 113	Sn = 118
Sb = 120	Te = 126?	J = 127	—	—	—	Cs = 133	Ba = 137	La = 139	Ce = 142
Di = 145	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	Yb = 173	—
Ta = 182	W = 184	—	Os = 195?	Ir = 193	Pt = 195	Au = 197	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207
Bi = 208	—	—	—	—	—	—	—	—	Th = 232
—	Ur = 240	—	—	—	—	—	—	—	—

säurebildende Fähigkeiten erkennen, während ihre niedrigeren Oxyde sc basisch sind, und die Elemente, welche die erste Gruppe repräsent müssen, das Silber z. B. oder das Kupfer, haben nicht so stark basis Eigenschaften als die eigentlichen Alkalimetalle.

Ausserdem liegen in den Nebenreihen zwischen der ersten und sieb ten Gruppe jedesmal noch die Elemente der achten Gruppe, welche Uebergang noch mehr verwischen, deren Analoga in den Hauptrei aber ganz fehlen. Es ist an sich schon ein bemerkenswerther Umsta welcher den periodischen Wechsel der Eigenschaften sehr deutl macht, dass immer an derselben Stelle der Nebenreihen drei Eleme mit nahe gleichem Atomgewicht und sehr ähnlichen Eigenschaften s einschalten.

Specielle Unterschiede zwischen entsprechenden Gliedern der Hau und Nebenreihen würden sich mehrfach hervorheben lassen. Doch dies weniger wichtig und interessant als der Umstand, dass trotz al Unterschiede alle diejenigen Glieder der verschiedenen Reihen, die den Verticalreihen unter einander stehen, gewisse charakteristische Eig schaften gemein haben. Auch wenn diese zu einer Gruppe vereinig Elemente im Allgemeinen nicht als Verwandte bezeichnet werden könn passen sie doch mindestens mit einigen wichtigen Eigenschaften an Stelle, an welche sie durch ihre Atomgewichte gestellt werden. Periodengesetz bringt dadurch einen Zusammenhang in eine grosse Z von Erscheinungen, die als vereinzelte Thatsachen längst bekannt wa

Am auffallendsten zeigt sich dies in der Schwefelgruppe. Chr Molybdän und Wolfram haben im Allgemeinen wenig Aehnlichkeit dem Schwefel und seinen näheren Verwandten, aber ihre höchsten s bildenden Oxyde haben dieselbe Zusammensetzung RO_3 und sind sta Säuren, ihre Kalisalze von der Formel K_2RO_4 sind isomorph mit d normalen Kaliumsulfat, und von allen kennt man, wie von der Schwe säure, sogenannte übersaure Salze, die als Verbindungen des Salzes K_2 mit dem Oxyd RO_3 angesehen werden können. Es mag auch da aufmerksam gemacht sein, dass das Wolfram allein von allen Elemen ein flüchtiges Chlorid mit bekanntem Moleculargewicht von der For RCl_6 bildet, wie es nach der in §. 213 besprochenen Gesetzmässigkei der Schwefelgruppe zu erwarten wäre, und ferner, dass das Chrom, der Schwefel, noch ein höheres leicht zersetzliches Oxyd zu bilden verm welches keine Salze giebt.

Freilich wird nicht allen bekannten Analogien in solcher W durch das Periodengesetz Rechnung getragen. Das Aluminium, das Chr das Mangan und das Eisen z. B. stehen jedes in einer anderen Gru obgleich dieselben in ihren mittleren Oxydationsstufen von der For R_2O_3 und den daraus resultirenden complicirteren Verbindungen g auffällige Aehnlichkeiten zeigen, viel mehr z. B., als das Aluminium dem zur selben Gruppe gestellten Bor. — Ebenso bilden bekannt Eisen, Mangan, Kupfer und Zink mehrfach analog zusammenges ähnliche und auch isomorphe Verbindungen, die sich von der Oxydf RO ableiten, obwohl sie verschiedenen Gruppen angehören.

Es zeigen aber gerade diese Beispiele, dass es unmöglich ist, Anordnung der Elemente herzustellen, die alle Analogien zugle berücksichtigt. Denn das Mangan z. B. müsste sonst mit jeder se

Oxydationsstufen und den daraus entspringenden Verbindungen in eine andere Gruppe gestellt werden. Das Manganoxydul und seine Derivate, z. B. der Manganspath, $MnCO_3$, würden in die zweite Gruppe passen. In der dritten Gruppe kann das Mangan mit der Oxydform Mn_2O_3 das Aluminium vertreten, in den Alaunen z. B. Der Braunstein, MnO_2, würde zu dem Bleisuperoxyd in die vierte Gruppe passen. In die sechste Gruppe würde das Mangan gehören wegen des Isomorphismus der Mangansäure- und Schwefelsäuresalze und in die siebente endlich, wohin es durch sein Atomgewicht gestellt wird, durch seine höchste Oxydform und die daraus entspringenden Salze $KMnO_4$, die mit $KClO_4$ isomorph sind.

Das Beispiel des Mangans beweist aufs deutlichste, dass die Functionen eines Elementes wechseln können mit der Form der Verbindung, in welcher es enthalten ist. Je mannigfaltiger seine Verbindungsformen sind, desto zweifelhafter wird seine Stellung zu den anderen Elementen sein. Es muss darum genügen, dass durch das Periodengesetz jedes Element an einen Platz gestellt wird, wohin es wenigstens mit einigen seiner wichtigeren Eigenschaften passt. Das ist aber durchaus der Fall. Das Mangan scheint auf den ersten Blick einen sehr unpassenden Platz einzunehmen zwischen den Halogenen, der aber durch die höchste Oxydform dieses Metalles und die daraus entspringenden Verbindungen wohl gerechtfertigt wird. Kupfer, Silber und Gold haben sehr wenig mit den Alkalimetallen gemein, zu denen sie das Periodengesetz in den Nebenreihen stellt. Aber sie bilden alle Chloride RCl und Oxyde R_2O, wie die Alkalimetalle, und das Silber wenigstens vertritt mehrfach das Natrium in gleich zusammengesetzten und isomorphen Salzen, z. B. in den Sulfaten und Seleniaten. Bemerkenswerth ist endlich, dass auch bei den Elementen, welche in den Nebenreihen als besondere achte Gruppe sich ausscheiden, einzelne Merkmale zu erkennen sind, welche die Stellung derselben rechtfertigen und eine gewisse Zusammengehörigkeit documentiren. Unter ihnen finden sich die einzigen Elemente mit der höchsten Oxydform RO_4, das Ruthenium und das Osmium, wodurch sie sich an die Chlorgruppe mit der höchsten Oxydform R_2O_7 unmittelbar anschliessen. Sie sind alle schwer dehnbare Metalle von grauer Farbe, von welchen die meisten Wasserstoff occludiren und complicirte Cyan- und Metallammoniakverbindungen bilden können etc.

Man darf nicht vergessen, dass auch Elemente, die nach ihren charakteristischen Eigenschaften unzweifelhaft zu einer Gruppe gehören, doch sehr beträchtliche Unterschiede in anderen Eigenschaften zeigen können. Solche Unterschiede findet man in jeder Gruppe, abgesehen davon, dass sich die Glieder aus den Hauptreihen in der Regel von den entsprechenden Gliedern der Nebenreihen wesentlich unterscheiden. Es ist aber sehr bemerkenswerth, dass auch in diesen Unterschieden noch eine gewisse regelmässige Abhängigkeit von dem Atomgewichte zu erkennen ist. In der vierten und fünften Gruppe sieht man z. B. deutlich, wie in entsprechender Weise der negative Charakter der ersten Glieder mit dem steigenden Atomgewicht schwächer ausgeprägt erscheint und schliesslich mehr und mehr positive Eigenschaften erscheinen, vom Stickstoff und Phosphor zum Antimon und Wismuth, wie vom Kohlenstoff und Silicium zum Zinn und Blei. Regelmässig findet man ferner einen beträchtlicheren Unterschied zwischen den ersten und zweiten Gliedern einer Gruppe,

Die physikalischen Eigenschaft

Gruppen	1	2	3	4	5 a	6 a
Reihe I.	Li	Be	Bo	C		
Specifisches Gewicht . .	0,59	2,07	2,68	3,52		
Schmelzpunkt	180°	unter 1000°	sehr hoch	nicht geschm.		
Siedepunkt	—	—	—	—		
Reihe II.	Na	Mg	Al	Si		
Specifisches Gewicht . .	0,97	1,74	2,60	2,39		
Schmelzpunkt	96°	750°	850°	s. hoch		
Siedepunkt	circa 900°	gegen 1100°	—	—		
Reihe III.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Specifisches Gewicht . .	0,87	1,57	—	—	5,5	6,50
Schmelzpunkt	58°	höher als Sr	—	nicht geschm.	nicht geschm.	über 2000°
Siedepunkt	circa 720°	nicht flüchtig	—	—	—	—
Reihe IV.	Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo
Specifisches Gewicht . .	1,52	2,54	—	4,15	7,2	8,6
Schmelzpunkt	38°	höher als Ba	—	höher als Si	nicht geschm.	sehr hoch
Siedepunkt	—	—	—	—	—	—
Reihe V.	Cs	Ba	La	Ce	Di	—
Specifisches Gewicht . .	1,88	3,75	6,1	6,7	6,5	—
Schmelzpunkt	26,5°	höher als Gusseisen	—	—	—	—
Siedepunkt	—	—	—	—	—	—
Reihe VI.	—	—	Yb	—	Ta	Wo
Specifisches Gewicht . .	—	—	—	—	10,4	19,1
Schmelzpunkt	—	—	—	—	nicht geschm.	sehr hoch
Siedepunkt	—	—	—	—	—	—
Reihe VII.	—	—	—	Th	—	Ur
Specifisches Gewicht . .	—	—	—	11,0	—	18,7
Schmelzpunkt	—	—	—	—	—	sehr hoch
Siedepunkt	—	—	—	—	—	—

mente in den Atomgewichtsperioden.

8			1 a	2 a	3 a	4 a	5	6	7
							N	O	Fl
							(0,4)	(0,8)	—
							gasf.	gasf.	gasf.
							—	—	—
							P	S	Cl
							2,3	2,04	(1,33)
							44°	115°	— 75°
							290°	448°	— 33°
'e	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br
,86	8,9	8,6	8,92	7,15	5,96	—	5,73	4,6	(3,15)
rca 00°	circa 1600°	circa 1800°	1060°	400°	30°	—	circa 500°	217°	— 7°
—	—	—	—	930°	flüchtig	—	450°	665°	59°
it	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
,3	12,1	11,4	10,5	8,60	7,42	7,29	6,71	6,4	4,95
rca 00°	circa 2000°	1500°	960°	320°	176°	230°	440°	460°	114°
—	—	—	flüchtig	720°	flüchtig	circa 1500°	circa 1200°	flüchtig	214°
—	—	—	—	Ng	—	—	—	—	—
—	—	—	—	9,4	—	—	—	—	—
—	—	—	—	250°	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
,5	22,4	21,5	19,3	13,6	11,9	11,4	9,8	—	—
ca 00°	1980°	1780°	1040°	— 40°	290°	330°	270°	—	—
ht.	—	—	—	360°	flüchtig	circa 1500°	circa 1200°	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

deren Atomgewichtsdifferenz nur etwa 16 beträgt, als zwischen den späteren Gliedern, deren Atomgewicht jeweils um etwa 46 grösser ist. Man vergleiche z. B. Fluor mit Chlor, Brom und Jod, Sauerstoff mit Schwefel, Selen und Tellur, Stickstoff mit Phosphor, Arsen und Antimon. Auch die Unterschiede, die das Natrium mehrfach gegen die Alkalimetalle mit höherem Atomgewicht zeigt, können mit der verschiedenen Atomgewichtsdifferenz in Zusammenhang gebracht werden.

218. Bei unserer unvollständigen Kenntniss der Eigenschaften der meisten Elemente, und da wir vermuthlich nicht alle Elemente schon kennen, ist kaum zu erwarten, dass das Periodengesetz in seiner heutigen Gestalt schon die Beziehungen der Elemente zu einander in jeder Hinsicht richtig und vollständig wiedergiebt. Aber es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass die periodische Wiederkehr gewisser Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht auf eine wirklich existirende, wenn auch noch nicht völlig verstandene Gesetzmässigkeit zurückzuführen ist. Diese Ansicht wird wesentlich bestärkt durch die Erfahrung, dass auch die *physikalischen* Eigenschaften, wie die chemischen, in periodischer Abhängigkeit vom Atomgewichte zu stehen scheinen.

In den physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich die Hauptreihen viel schärfer von den Nebenreihen, als in den chemischen Eigenschaften. Eine Vergleichung der physikalischen Eigenschaften wird daher übersichtlicher, wenn man von der Trennung in Haupt- und Nebenreihen absieht und die Elemente nur nach den grossen Perioden, bei den Alkalimetallen beginnend, bei den Halogenen endigend, zusammenstellt wie in der vorstehenden Tabelle (S. 162 und 163).

In dieser Zusammenstellung ist bei jedem Elemente das *specifische Gewicht* für den starren Zustand (mit Ausnahme von N, O, Cl und Br, bei welchen die eingeklammerten Zahlen sich auf die flüssigen Stoffe beziehen), der *Schmelzpunkt* und der *Siedepunkt* beigefügt, soweit diese Eigenschaften bekannt sind. Am vollständigsten sind die Angaben über das specifische Gewicht. Diese zeigen auch am deutlichsten den periodischen Wechsel. Das specifische Gewicht ist stets am *grössten in der Mitte der Reihen* bei der achten Gruppe, welche die meisten sogenannten Schwermetalle enthält; es fällt von da in jeder Reihe stetig nach beiden Seiten ab, bis zu den Alkalimetallen einerseits und den Halogenen andererseits. Diese Gesetzmässigkeit wiederholt sich mit überraschender Deutlichkeit in jeder der Atomgewichtsperioden.

Unsere Kenntnisse über Schmelzpunkte und Siedepunkte der Elemente sind weniger vollständig, doch lassen sie sich durch allgemeinere Angaben über Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit so weit ergänzen, dass die periodische Abhängigkeit von dem Atomgewicht gleichfalls unzweifelhaft hervortritt. Am schwierigsten schmelzbar und am wenigsten flüchtig sind die Elemente der Gruppe des Kohlenstoffs und der beiden folgenden Gruppen, die mit Vanadin und Chrom beginnen. Die meisten dieser Elemente sind bisher nur im festen Zustande bekannt. Von da nimmt Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit nach der einen Seite bis zu den Alkalimetallen rasch zu, und auch nach der anderen Seite gegen die Gruppe der Halogene folgen leichter schmelzbare und leichter flüchtige Elemente, aber mehr durch Uebergänge vermittelt und unregelmässiger. Die Grup-

pen des Zinks, des Galliums und des Zinns enthalten mehrfach Elemente, die leichter schmelzen und verdampfen, als die in gleicher Reihe stehenden Elemente der beiden nächsten Gruppen. In der letzten Gruppe ist aber überall wieder Schmelzpunkt und Siedepunkt am niedrigsten.

Auch innerhalb jeder Gruppe ändern sich die physikalischen Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht und zwar in analoger Weise in benachbarten Gruppen, wie dies für die chemischen Eigenschaften gleichfalls hervorzuheben war. Das specifische Gewicht nimmt mit dem Atomgewicht in allen Gruppen zu und in den meisten wird gleichzeitig die Schmelzbarkeit und die Flüchtigkeit geringer. Nur in den Gruppen Lithium — Cäsium, Zink — Quecksilber und wahrscheinlich auch in der Gruppe Beryllium — Baryum sind die Glieder mit höherem Atomgewicht leichter flüchtig und schmelzbar. Unregelmässigkeiten zeigen sich nur bei Silber, Antimon und Wismuth.

Man hat nicht ohne Erfolg noch andere physikalische Eigenschaften mit dem Gesetze der Atomgewichtsperioden in Beziehung gesetzt. Aber das Angeführte mag hier genügen zum Beweise, dass die Anordnung nach jenem Gesetze auch den physikalischen Eigenschaften entspricht.

219. Die Betrachtung der physikalischen wie der chemischen Eigenschaften ergiebt, dass das Gesetz der Atomgewichtsperioden zwar kein ganz vollkommener Ausdruck für die Beziehungen ist, welche zwischen den Elementen vermuthet werden dürfen; sie bestätigt aber auch, dass solche Beziehungen wirklich bestehen müssen und dass jenes Gesetz dieselben wenigstens annähernd richtig darstellt. Für diese Ansicht lässt sich noch ein sehr wichtiges Argument anführen. Wenn es nämlich wahr ist, dass die Eigenschaften der Elemente in jeder Reihe und in jeder Gruppe regelmässig wechseln, so sind die Eigenschaften eines jeden Elementes bestimmt durch seine Nachbarn in seiner Reihe und seiner Gruppe; sie müssen sich aus den Eigenschaften dieser Nachbarn annähernd wenigstens berechnen lassen. Von dieser Folgerung hat man in zweifacher Richtung mit Erfolg Gebrauch gemacht. Einmal zur Richtigstellung des Atomgewichtes von Elementen, für welche man wohl die Verbindungsgewichte kannte, für welche aber weder die specifische Wärme noch die Dampfdichte flüchtiger Verbindungen untersucht war. Als Beispiel möge das Indium dienen. Das einzige bekannte Oxyd desselben enthält auf 16 Gewthle. Sauerstoff 75,6 Gewthle. Indium, und da man dasselbe nach gewissen Analogien dem Zinkoxyd entsprechend nach der Formel InO zusammengesetzt vermuthete, wurde 75,6 als Atomgewicht genommen. Allein mit diesem Atomgewicht käme dasselbe zwischen Arsen und Selen zu stehen, wo die Oxydationsformen andere sind und wo eine Lücke in der Reihe nicht erkennbar ist. In der zweiten Gruppe sind auch alle Stellen besetzt, an die das Indium mit dem Oxyd InO etwa kommen könnte, durch Zn und Sr. — Wollte man dem Oxyd die Formel In_2O, wie bei den Alkalimetallen, geben, so wäre $In = 37,8$. Es würde ebenfalls an eine Stelle kommen, welche schon durch K besetzt ist und an die ein Metall mit schwach basischem Oxyd nicht passt. Die Formel InO_2 verlangt $In = 151,2$ und würde das Element zu dem Kohlenstoff oder dem Zinn stellen. In dieser Gruppe sind wohl Lücken vorhanden, die das Indium aufnehmen könnten, zwischen dem Zinn und dem Blei. Aber

das Zinnoxyd, SnO_2, ist schwach sauer und PbO_2 ist ein Superoxyd, welches leicht Sauerstoff abgiebt; zwischen beiden passt daher auch InO_2 mit schwach basischen Eigenschaften schlecht. Ein Element mit dem ungefähren Atomgewicht 152 und einem Oxyd von der Formel RO_2 könnte auch in die achte Gruppe gehören. Dort müsste es jedoch zwischen Pd und Pt so hervorstechende Eigenschaften haben, dass dieselben bei der Untersuchung nicht unbeachtet geblieben sein könnten. Es bleibt daher nur noch In = 113,5 mit der Oxydform In_2O_3, die mit basischen Eigenschaften in der Gruppe des Aluminiums vorkommt. Dort war aber ohne das Indium in der dritten Nebengruppe und in der Reihe zwischen Cd und Sn ein Platz offen, an welchen das Indium mit dem Atomgewicht 113, und nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr wohl passte. An diesen Platz ist in der That das Indium gestellt worden, gegen die früheren Annahmen über die Zusammensetzung seines Oxydes, und zwar schon ehe das Atomgewicht 113 durch die Bestimmung der Dampfdichte von $InCl_3$ und der specifischen Wärme des Metalls bestätigt war.

Aber wie man bei dem Indium das Atomgewicht berichtigen und dasselbe auf Grund seiner Eigenschaften in eine Lücke der natürlichen Ordnung der Elemente einreihen konnte, so kann man auch umgekehrt aus den noch vorhandenen Lücken mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Existenz noch unentdeckter Elemente schliessen und nach den Eigenschaften der benachbarten Elemente deren Eigenschaften annähernd vorhersagen.

Solche Prognosen neuer Elemente hat man mehrfach aufgestellt und der Erfolg hat sie bereits in mehreren Fällen gerechtfertigt. In der dritten Nebengruppe fehlte z. B. noch ein Element ähnlich dem Aluminium neben dem Zink mit einem Atomgewicht von ungefähr 70, welches ein schwach basisches Oxyd, R_2O_3, ein Chlorid, RCl_3, und alaunartige Doppelsulfate bilden kann, und welches durch Schwefelwasserstoff als R_2S_3 in Schwefelammonium unlöslich gefällt wird. Im freien Zustande ein Metall, muss es leicht durch Reduction erhalten werden können, ein specifisches Gewicht von etwa 5,9 haben und leichter schmelzbar sein als Zink. Alle diese Eigenschaften, die aus der Nachbarschaft von Zink und aus der Stellung zwischen Aluminium und Indium erschlossen werden konnten, fanden sich an dem Gallium, welches mehrere Jahre später erst entdeckt worden ist, nachdem seine Existenz und seine angegebenen Eigenschaften auf Grund des Periodengesetzes vorhergesagt waren. Andere dem Gesetze nach noch fehlende Elemente sind in dem Scandium und wahrscheinlich dem Norwegium aufgefunden, welche auch in die Tabelle bereits aufgenommen sind.

220. Diese Erfolge, welche das Periodengesetz aufzuweisen hat, lassen die Frage nach dessen strenger Form und wahrer Bedeutung noch dringlicher hervortreten. Es ist aber wenig Aussicht auf einen nahen Fortschritt in dieser Beziehung. Ohne Zweifel weisen die erkannten Regelmässigkeiten darauf hin, dass unsere sogenannten Elemente nicht wirklich die letzten Grundstoffe, unsere Atome deshalb nicht wirklich untheilbar sind. Es wäre sonst jede Beziehung zwischen den Eigenschaften der Elemente völlig unverständlich. Aber wie und aus was die Elemente zusammengesetzt, wie die Atome constituirt sind, darüber fehlen noch alle bestimmteren Anhaltspunkte.

Man hat sich eine Zeit lang die Sache sehr einfach gedacht, wenigstens in Beziehung auf die Atomgewichte, indem man dieselben alle als ganzzahlige Multipla von dem kleinsten Atomgewicht des Wasserstoffs ansah, d. h. als ganze Zahlen, wenn H = 1 gesetzt wird. Diese Annahme, nach ihrem Urheber die Prout'sche Hypothese genannt, ist jedoch in dieser einfachen Form völlig widerlegt durch die späteren genaueren Untersuchungen über die Grösse der Atomgewichte. Die genauesten Werthe der Atomgewichte (§. 68) beweisen, dass für Chlor, Brom, Jod, Silber und höchstwahrscheinlich auch für Sauerstoff, Kalium, Natrium, Schwefel und Kohlenstoff, die Atomgewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen, nicht ganze Zahlen sind. Denn die Atomgewichte der genannten Elemente weichen alle mindestens um mehrere Tausendstel ihres Werthes von ganzen Zahlen ab, d. h. um viel mehr als die Beobachtungsfehler in ihren Atomgewichten noch betragen können, da deren Genauigkeit bis auf Zehntausendstel verbürgt ist.

Aber trotzdem lassen auch diese genau bestimmten Atomgewichte eine auffallende und unerklärte Annäherung an ganze Zahlen erkennen. Die Atomgewichte

O = 15,96, N = 14,01, Li = 7,01, Na = 22,99,
K = 39,02, S = 31,98, C = 11,97

entfernen sich alle nicht mehr als 0,04 von den gewöhnlich gebrauchten abgerundeten ganzen Zahlen und nur fünf von jenen 12 Elementen, deren Atomgewicht mit grosser Genauigkeit bekannt ist, zeigen grössere Abweichungen. Schwerlich darf dieser Umstand dem Spiel des Zufalls allein zugeschrieben werden, wenn auch eine Erklärung nicht so nahe liegt, als die Prout'sche Hypothese voraussetzte.

Auch die Differenzen in den Atomgewichten ähnlicher zu einer Gruppe gehöriger Elemente (§. 212) sind nur annähernd gleich. In vielen Fällen gestatten zwar die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler wohl, die Atomgewichte so abzuändern, dass die Differenzen gleich werden. Allein für die Elemente mit genau ermittelten Atomgewichten zeigt sich deutlich, dass sie nicht genau gleich sind. Man findet dort z. B. die Differenzen:

S — O = 16,02, Br — Cl = 44,39,
Na — Li = 15,98, J — Br = 46,78,
K — Na = 16,03.

Man hat auf Grund der annähernd gleichen Differenzen in den Atomgewichten die zu einer Familie gehörigen Elemente öfter mit den Gliedern einer homologen Reihe, wie sie die organische Chemie kennen lehrt, verglichen. Die zu einer solchen Reihe gehörigen Verbindungen, z. B. die Fettsäuren, haben auch ähnliche Eigenschaften, und unterscheiden sich durch genau gleiche Differenzen in dem Moleculargewicht. Die Differenzen sind dadurch bedingt, dass dieselbe Atomgruppe (CH_2) wiederholt in das Molecül an Stelle von H eintritt. In gleicher Weise kann aber der Unterschied zwischen Chlor, Brom und Jod z. B. nicht erklärt werden, weil sonst die Differenz der Atomgewichte nicht nur annähernd, sondern wirklich genau gleich sein müsste. Vielleicht ist die Beziehung eine ähnliche, aber ehe wir sie völlig verstehen lernen, müssen uns wohl über das Wesen der Atome noch viel deutlichere Vorstellungen erwachsen, als wir sie heute besitzen.

Die Constitution der chemischen Verbindungen.

---

221. Die meisten Stoffe, mit welchen wir zu thun haben, sind nicht Elemente, sondern chemische Verbindungen. Die Atome muss man sich in der Regel zu Molecülen vereinigt denken. Wir wenden uns jetzt zur Untersuchung der Eigenschaften und der Consitution chemischer Verbindungen und ihrer Molecüle.

Die Molecüle werden von einer begrenzten, gewöhnlich kleinen Anzahl Atome gebildet, die durch die sogenannte chemische Verwandtschaftskraft zusammengehalten, und dadurch zugleich von den Atomen anderer Molecüle getrennt werden. Man weiss nicht genau, wie gross die grösste Anzahl von Atomen, die ein Molecül zusammensetzen, sein kann. In einigen Fällen ist sie jedenfalls sehr gross, z. B. in dem Eiweiss und anderen Stoffen, die in lebenden Organismen eine Rolle spielen. In anderen Kohlenstoffverbindungen mit sicherer bekanntem Moleculargewichte, z. B. in Kohlenwasserstoffen, sind 60 bis 80 Atome in einem Molecül enthalten. So hohe Zahlen werden jedoch vermuthlich nur in Verbindungen des Kohlenstoffs erreicht; die Molecüle der Verbindungen anderer Elemente, überhaupt die Molecüle der Mehrzahl aller chemischen Verbindungen, enthalten eine weit kleinere Anzahl von Atomen. Man muss daher annehmen, dass Ursachen bestehen, welche die Anzahl der Atome in einem Molecül beschränken. Es wurde auch schon darauf aufmerksam gemacht, dass ohne solche Beschränkung der Atomzahl das Gesetz der constanten Proportionen nicht hätte entdeckt werden können, und dass die atomistische Hypothese jenes Gesetz nicht zu erklären vermöchte, ohne die Annahme beschränkender Ursachen (§. 113).

Um diese Begrenzung der Verbindungsfähigkeit der Atome und die Abgrenzung der einzelnen Molecüle zu erklären, stellt man sich vor, dass durch den Eintritt eines Atoms in ein Molecül seine Wirkung nach ausserhalb dieses Molecüls vernichtet oder doch verändert wird. Das Atom übt auf die Atome anderer Molecüle, mit denen es sich sonst chemisch verbinden kann, im Allgemeinen keine chemische Anziehung mehr aus, die zur Verbindung führt, ohne dass die bisherige Verbindung gelöst würde. Man sagt, die chemische Anziehung oder Verwandtschaft eines Elementaratomes werde durch das Eingehen in chemische Verbindung erschöpft, gesättigt oder neutralisirt.

222. Wir wissen zu wenig über die Kräfte, welche zwischen den Atomen thätig sind, um uns bestimmtere Vorstellungen über die Ursachen dieser anscheinenden Erschöpfung oder Sättigung machen zu können. Möglicherweise beruht die chemische Anziehung auf gewissen Gegensätzen, wie man sie bei den elektrischen und magnetischen Kräften annehmen muss, und die Wirkung der verbundenen Atome nach aussen neutralisirt sich, wie sich die Wirkung zweier entgegengesetzt elektrischer Massen neutralisiren kann. Möglich ist auch, dass durch mehr äusserliche Ursachen, z. B. durch die Wärmebewegungen, welche das Molecül und seine Atome ausführen, das Zusammenhalten einer grösseren Anzahl von Atomen, über eine gewisse Grenze hinaus, nicht gestattet wird. Eine Theorie der Atomkräfte, die auf deductivem Wege aus einfachen Voraussetzungen die Bildung abgeschlossener Molecüle aus Atomen und die Art des Zusammenhanges erklären könnte, existirt bis jetzt nicht. Wohl aber hat man durch vergleichendes Studium der Zusammensetzung und der Eigenschaften der Molecüle verschiedener Verbindungen wichtige Eigenschaften der Atomkräfte entdeckt, welche künftig einer solchen Theorie zu Grunde gelegt werden können.

223. Die vergleichende Beobachtung muss sich zunächst den einfachsten chemischen Verbindungen zuwenden, die nur zwei verschiedenartige Elementarbestandtheile enthalten. Dieselben beiden Elemente können sich häufig in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden, mit verschiedener Anzahl von Atomgewichten der Bestandtheile in einem Moleculargewicht. Man bezeichnet diejenige unter den Verbindungen zweier Elemente, die auf ein Atomgewicht des einen die grösste Anzahl von Atomgewichten des anderen Elementes enthält, als gesättigt in Bezug auf das zweite Element. Die anderen Verbindungsstufen mit geringerem Gehalte heissen dagegen ungesättigt, weil sie unter Umständen noch mehr von dem zweiten Bestandtheile aufnehmen können. PbO_2, SO_3, N_2O_5 sind z. B. gesättigte, PbO, SO_2, N_2O dagegen ungesättigte Sauerstoffverbindungen. PCl_3 ist eine ungesättigte Chlorverbindung, weil noch PCl_5 mit höherem Chlorgehalt existirt. ClH, OH_2, NH_3, CH_4 sind gesättigte Wasserstoffverbindungen; denn von keinem der darin enthaltenen Elemente sind Wasserstoffverbindungen bekannt mit relativ grösserem Wasserstoffgehalt.

224. Nun wurde §. 206 ff. gezeigt, dass die Zusammensetzung der höchsten, gesättigten Wasserstoff- und Chlorverbindungen und der höchsten salzbildenden Oxyde in der Regel als charakteristisch für das betreffende Element angesehen werden kann. Dieselbe wechselt regelmässig, zugleich mit dem Gesammtcharakter des Elementes, mit dessen Stellung in den Atomgewichtsperioden. Ferner hat sich ergeben, dass die gesättigten Verbindungen eines Elementes mit einem der drei genannten anderen Elemente sehr häufig nach demselben Schema, in welchem H mit Cl und O mit 2 Cl als äquivalent in Bezug auf ihr Sättigungsvermögen erscheinen, zusammengesetzt sind. Einer Chlorverbindung RCl_n entspricht oft eine Wasserstoffverbindung RH_n oder eine Sauerstoffverbindung R_2O_n, worin n für die gesättigten Verbindungen aller Elemente einer Familie gleich gross, für verschiedene Gruppen aber verschieden ist. Diese Regelmässigkeiten treffen zwar nicht ausnahmslos zu, aber

doch häufig genug, um zu beweisen, dass die Anzahl der Atome, die ein Atom eines Elementes zu seiner Sättigung bedarf, mit seiner Stellung in den Atomgewichtsperioden, d. h. mit seinen sonstigen chemischen Eigenschaften aufs engste zusammenhängt.

Für andere binäre Verbindungen, ausgenommen etwa die von Brom, Jod, Fluor und Schwefel, die den Chlor- und Sauerstoffverbindungen in der Regel parallel zusammengesetzt sind, lässt sich diese Abhängigkeit nicht so deutlich nachweisen. Die genannten Elemente allein zeigen Verbindungsfähigkeit gegen hinreichend viele und verschiedenartige andere Elemente, um gesetzmässige Beziehungen erkennen zu lassen. Die bekannten Thatsachen widersprechen aber nirgends der Ansicht, die von vornherein als wahrscheinlich gelten muss, dass die Natur der verbundenen Elemente in erster Linie maassgebend ist für die Anzahl der zu einem Molecül verbundenen Elementaratome.

225. Wenn mehr als zwei Elemente in einer Verbindung enthalten sind, so wird die Anzahl der Atome vermuthlich durch dieselben Ursachen bestimmt. Man kann in der That an vielen Beispielen unmittelbar erkennen, dass durch die Zusammensetzung binärer Verbindungen auch die Zusammensetzung höherer Verbindungen, welche dieselben beiden Elemente und dazu noch andere enthalten, beherrscht wird.

Man kennt sehr viele Verbindungen aus drei Elementen, die sich als ungesättigte binäre Verbindungen ansehen lassen, welche durch dritte Bestandtheile völlig gesättigt sind, oder mit anderen Worten als Substitutionsproducte gesättigter binärer Verbindungen. CH_3Cl entspricht in dieser Weise der gesättigten binären Verbindung CH_4, und SO_2Cl_2 der Verbindung SO_3, wenn man nur wieder beachtet, dass H mit Cl und O mit Cl_2 äquivalent sein kann.

Aber auch gesättigte binäre Verbindungen können ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung dritte Bestandtheile noch aufnehmen, wie z. B. die Vergleichung von CH_4O (Methylalkohol) mit CH_4, oder von $HClO_3$ (Chlorsäure) mit HCl, lehrt. Die Formeln sehr vieler Verbindungen aus drei Elementen lassen sich aus den Formeln bekannter binärer Verbindungen ableiten, durch Hinzufügen eines dritten Bestandtheiles, z. B. $ZnSO_4$ aus ZnS, SnS_2Cl_{12} ($SnCl_4$, $2SCl_4$) aus SnS_2 etc. Freilich entsprechen nicht jeder Verbindungsstufe zweier Elemente solche Verbindungen aus drei Elementen und nicht immer verbinden sich zwei Elemente auch für sich allein in dem Verhältniss, in welchem sie in einer Verbindung aus drei Elementen enthalten sind. Dem Zinnsulfür, SnS, entsprechend, ist keine Verbindung aus Zinn und Schwefel mit Chlor oder Sauerstoff bekannt. Man kennt K_3N, aber nicht KN wie in KNO_3; Sb_2S_3 und Sb_2S_5, aber nicht SbS, wie in $SbSCl_9$ ($SbCl_5$, SCl_4). Dagegen bieten die Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen, verglichen mit den Salzen der Polythionsäuren, ein merkmürdiges Beispiel dafür, dass jeder Stufe der binären Verbindungen auch eine Sauerstoffverbindung entspricht: K_2S und K_2SO_4, K_2S_2 und $K_2S_2O_6$, K_2S_3 und $K_2S_3O_6$, K_2S_4 und $K_2S_4O_6$, K_2S_5 und $K_2S_5O_6$.

Die Zusammensetzung der Verbindungen aus drei Elementen leitet sich ferner häufig aus der Summe der Zusammensetzung binärer Verbindungen, welche dasselbe dritte Element enthalten, ab. Die

zahlreichsten Beispiele dieser Art liefern die Hydroxyde und Sauerstoffsalze und es wurde für diese schon an früherer Stelle erwähnt (§. 209), dass ihre Formeln selbst oder ein Vielfaches derselben sich darstellen lassen als die Summe der Formeln von Oxyden derjenigen beiden Elemente, die ausser Sauerstoff in der Verbindung enthalten sind. Dieselben Beziehungen findet man aber auch bei den Verbindungen des Schwefels und des Chlors und deren Verwandten. Die Anzahl der Atomgewichte Schwefel oder Chlor in einer Verbindung neben zwei anderen Elementen ist sehr häufig gleich der Summe des Schwefel- oder Chlorgehaltes der betreffenden binären Verbindungen der beiden anderen Elemente. Die Zusammensetzung z. B. des sogenannten Schlippe'schen Salzes (Natriumthioantimonat), $Na_3SbS_4 + 9 H_2O$, entspricht, von dem Krystallwassergehalt abgesehen, der Summe von drei Formelgewichten Natriumsulfid, $3 Na_2S$, und einem Formelgewicht Antimonpentasulfid, Sb_2S_5. Es ist $3 Na_2S + Sb_2S_5 = 2 Na_3SbS_4$, genau wie sich die Zusammensetzung des neutralen Natriumphosphates aus der Summe von drei Formelgewichten Natriumoxyd und einem Formelgewicht Phosphorpentoxyd ableitet: $3 Na_2O + P_2O_5 = 2 Na_3PO_4$.

Sehr häufig sind in gleicher Weise die Halogenverbindungen des Wasserstoffs und der basischen Metalle mit den gleichen Verbindungen schwerer Metalle oder anderer mehr negativer Elemente verbunden, z. B. $PtCl_4$ mit $2 KCl$, $BiCl_3$ mit $2 KCl$, $HgCl_2$ mit KCl und selbst $MgCl_2$ mit KCl; ferner HFl mit $SiFl_4$ zu Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiFl_6; oder endlich Verbindungen wie $SbCl_5$ mit $PtCl_5$, oder $SbCl_5$ mit SCl_4, $SnCl_4$ mit $2 SCl_4$ etc.

Die Analogie vieler solcher Verbindungen mit den Sauerstoffsalzen ist sehr bemerkenswerth. Man hat derselben früher dadurch Rechnung getragen, dass man die genannten Verbindungen und ähnliche als Sulfosalze oder Chlorosalze neben die Sauerstoffsalze stellte. Nach der heute herrschenden Auffassung gehören aber die sogenannten Chlorosalze wenigstens zu einer ganz anderen Classe von Verbindungen als die Sauerstoffsalze. (Vergl. §. 350.)

Alle die angedeuteten Beziehungen, deren Bedeutung noch näher zu erörtern sein wird, machen es wahrscheinlich, dass auch die Form der Verbindungen aus drei Elementen durch die Zusammensetzung binärer Verbindungen und folglich durch die Natur der verbundenen Elemente (§. 224) bestimmt wird. Wenn dies richtig ist, so gilt es ohne Zweifel auch für die Verbindungen aus mehr als drei Elementen. Nur müssen hier die Beziehungen noch verwickelter und weniger durchsichtig sein. Die Zahl verschiedenartiger Elementarbestandtheile in einer Verbindung ist übrigens niemals sehr gross, im Verhältniss zur Gesammtzahl der bekannten Elemente. Meistens sind nur 3 bis 4, selten mehr als 6 Elemente in einer Verbindung vertreten.

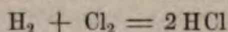
226. Die einfache Vergleichung der Zusammensetzung fertig gebildeter Verbindungen reicht nicht aus, um die Beziehungen der Atome eines Molecüles zu einander vollständig aufzuklären. Man muss die Vorgänge betrachten, bei welchen zusammengesetzte Verbindungen aus einfacheren sich bilden.

Nun scheint auf den ersten Blick die Entstehung einer zusammen-

gesetzteren Verbindung aus einer einfacheren durch directe Aufnahme, durch Addition, neuer Bestandtheile der denkbar einfachste chemische Vorgang zu sein. Man hat auch früher mit Vorliebe die Bildung chemischer Verbindungen so aufgefasst, als ob sich einfachere Bestandtheile direct mit einander vereinigten. Die genauere Einsicht in solche Vorgänge und namentlich die Rücksicht auf die Moleculargewichte hat aber in sehr vielen Fällen jene Auffassung erschüttert oder umgestossen. Es hat sich herausgestellt, dass die directe Addition neuer Bestandtheile an eine bestehende Verbindung durchaus nicht der am häufigsten vorkommende und auch nicht der theoretisch wichtigste chemische Vorgang ist.

Bildung einer zusammengesetzteren Verbindung aus einem einfacheren Stoffe durch einfache Aufnahme neuer Bestandtheile kann man streng genommen nur da erblicken, wo das Moleculargewicht dieses Stoffes vollständig in das Moleculargewicht der neuen Verbindung übergeht. Dies ist aber nachweislich sehr häufig nicht der Fall, wo früher ganz allgemein eine directe Vereinigung mit neuen Bestandtheilen angenommen wurde, so z. B. schon bei der Bildung einer Verbindung aus ihren Elementen.

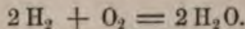
Wir fanden (§. 167 ff.), dass die bekannten Moleculargewichte der Elemente im freien Zustande, mit wenigen Ausnahmen, grösser sind als die Atomgewichte derselben. Die Bildung einer Verbindung kann daher nur dann einfach durch Addition ihrer Elementarbestandtheile geschehen, wenn ihr Molecül dieselbe Anzahl von Atomen enthält wie das Molecül des Elementes, oder ein ganzes Vielfaches davon. Die Bildung des Chlorwasserstoffs z. B., die früher als Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff angesehen wurde, muss heute durch die Reactionsgleichung:



$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

dargestellt werden. Es addiren sich nicht einfach ein Molecül Wasserstoff, H_2, und ein Molecül Chlor, Cl_2, sondern es findet eine Umsetzung statt, bei welcher aus je einem Molecül der Bestandtheile zwei Molecüle der Verbindung gebildet werden. In einem Moleculargewicht der Verbindung ist von keinem der Bestandtheile ein ganzes Moleculargewicht enthalten.

Ein Moleculargewicht des Wassers, H_2O, enthält ein vollständiges Moleculargewicht Wasserstoff und insofern kann man sagen, es sei das Wassermolecül, z. B. bei der Verbrennung des Wasserstoffs, aus einem Molecül Wasserstoff durch Addition von Sauerstoff entstanden; aber als eine directe Vereinigung zweier Elemente kann auch dieser Vorgang nicht aufgefasst werden, sondern nur als eine Umsetzung nach der Moleculargleichung:



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Es sind wohl Beispiele bekannt, wo ein Moleculargewicht eines Elementes sich direct mit einem oder mehreren Moleculargewichten eines anderen Elementes vereinigen könnte, z. B. ein Moleculargewicht Cadmium, welches im Gaszustande gleich einem Atomgewicht ist, mit einem Moleculargewicht Chlor zu einem Moleculargewicht Chlorcadmiumdampf, $Cd + Cl_2 = CdCl_2$, oder, ein Moleculargewicht Arsendampf, As_4, mit drei Moleculargewichten Sauerstoff, $3\,O_2$, zu einem Moleculargewicht arse-

niger Säure, welches im Gaszustande nach der Dampfdichte durch die Formel As_4O_6 ausgedrückt werden muss. Allein in den meisten Fällen lässt sich die Bildung einer Verbindung aus ihren Elementen nicht mehr als einfacher Additionsvorgang auffassen.

227. Oefter beobachtet man, dass zwei Verbindungen sich an einander anlagern. Doch auch hier gebietet die Rücksicht auf die heute anerkannten Atom- und Moleculargewichte, manchen derartigen Vorgang nicht mehr als Addition aufzufassen, der früher ganz allgemein als solcher angesehen wurde. Die Bildung der Sauerstoffsalze und Hydroxyde aus den Oxyden wurde lange Zeit als einfache Addition zweier Oxyde angesehen, da ihre Zusammensetzung sich stets als die Summe der Formeln zweier Oxyde darstellen lässt, so lange man sich der alten Verbindungsgewichte ($O = 8$ etc.) bedient. Die Moleculargewichte, resp. die einfachsten mit den heute angenommenen grösseren Atomgewichten geschriebenen Formeln widersprechen aber sehr häufig der Annahme einer Addition. Die Bildung des Kaliumnitrats betrachtete man früher als Addition von KO mit NO_5 ($O = 8$). Die Formel KNO_6, welche die Zusammensetzung des Salzes ausdrückt, ist in der That die Summe der Formeln jener einfachen Oxyde. Mit dem jetzigen Atomgewicht des Sauerstoffs $O = 16$ müssen aber die Formeln jener drei Verbindungen geschrieben werden: K_2O, N_2O_5 und KNO_3. Die Bildung des Kaliumnitrats aus den Oxyden müsste daher durch Austausch nach der Gleichung stattfinden:



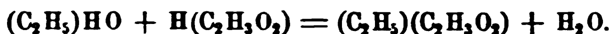
$$K_2O + N_2O_5 = 2KNO_3.$$

In wässeriger Lösung wirken gar nicht die Oxyde, sondern die Hydroxyde KHO und HNO_3 auf einander ein, die durch Umsetzung mit Wasser entstehen: $K_2O + H_2O = 2KOH$ oder $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$. Die Bildung des Nitrates geschieht daher auch durch Umsetzung nach der Gleichung:



$$KHO + HNO_3 = KNO_3 + H_2O.$$

Nach dieser Darstellung gleichen die betrachteten Umsetzungen völlig den entsprechenden genau bekannten Vorgängen der organischen Chemie, z. B. der Bildung des Aethylacetates aus Alkohol (Aethylhydroxyd) und Essigsäure:



$$(C_2H_5)HO + H(C_2H_3O_2) = (C_2H_5)(C_2H_3O_2) + H_2O.$$

In dieser Uebereinstimmung sieht man eine Bestätigung des Schlusses, dass auch die Salze und Hydroxyde in der Regel nicht durch Addition, sondern durch Umsetzung entstehen. (Vergl. §. 236).

Manche Hydroxyde und Sauerstoffsalze bilden sich allerdings, nach den Formeln zu urtheilen, durch Vereinigung zweier Oxyde, z. B. CaH_2O_2 aus CaO und H_2O, SO_4H_2 aus SO_3 und H_2O, $CaCO_3$ aus CaO und CO_2, $BaSO_4$ aus BaO und SO_3 etc. Bemerkenswerth ist aber, dass z. B. $BaSO_4$ auch durch Vereinigung von Baryumsuperoxyd, BaO_2, und Schwefeldioxyd, SO_2, entstehen kann. Ebenso bildet sich $PbSO_4$ sowohl durch Vereinigung von PbO und SO_3, als auch von PbO_2 und SO_2. Andere Sulfate entstehen aus Schwefelmetallen durch Aufnahme von Sauerstoff, z. B. $CuSO_4$ aus CuS und O_4. Alle Sulfate dachte man sich früher aus einem

Oxyde und „Schwefelsäure", SO_3 (S = 16, O = 8), zusammengesetzt. Mit dieser Vorstellung würden die zuerst erwähnten Bildungsvorgänge des Baryum- und Bleisulfates übereinstimmen. Aber die Entstehung von Sulfaten durch Addition aus Schwefeldioxyd („Schweflige Säure") oder aus Schwefelmetallen beweist, dass man aus derartigen Additionsvorgängen ohne Weiteres keinen sicheren Schluss auf die Bestandtheile in der gebildeten Verbindung ziehen darf.

Die in §. 225 erwähnten Halogendoppelverbindungen (Chlorosalze etc.) denkt man sich noch wie früher durch directe Vereinigung einfacher Halogenverbindungen entstanden. Da das Atomgewicht der Halogene mit dem früher angenommenen Verbindungsgewicht übereinstimmt, so besteht hier für diese Auffassung kein ähnliches Hinderniss, wie bei den Sauerstoffsalzen. Auch viele Sauerstoffdoppelsalze, sowie manche saure und basische Salze betrachtet man als Verbindungen einfacherer Salze mit einander oder mit Oxyden, wie es ihren Formeln nach möglich ist, und denkt sich dieselben durch directe Vereinigung ihrer Bestandtheile entstanden. Ueber die Berechtigung dieser Auffassung wird noch ausführlich zu reden sein (§. 313 ff.).

Eine grosse Classe von Verbindungen, die unzweifelhaft durch die Addition einfacherer Bestandtheile entstehen können, bildet der Stickstoff und die verwandten Elemente. Das Ammoniak, NH_3, und die analogen Verbindungen, z. B. PH_3, AsH_3, ferner die Substitutionsproducte dieser Verbindungen, z. B. $N(C_2H_5)_3$, $PH_2(CH_3)$, $As(CH_2)_3$ etc. vereinigen sich alle mit vielen anderen Verbindungen: mit den Halogenwasserstoffen, z. B. NH_3, HCl; mit Halogenverbindungen der Alkoholradicale, z. B. $P(CH_3)_3, CH_3J$; mit anderen Säuren, z. B. NH_3, HNO_3; mit sauren Oxyden, $2NH_3, CO_2$; mit Metallsalzen, $2AgCl, 3NH_3$ etc. Man muss hierin zweifellos eine Eigenthümlichkeit der Elemente der Stickstoffgruppe erkennen. Keine andere Classe von Verbindungen zeigt in gleichem Maasse Additionsfähigkeit.

Sehr zahlreiche Verbindungen, die man sich durch Addition entstanden denken kann, bildet ferner das Wasser mit verschiedenartigen anderen Stoffen, besonders mit Salzen, als sogenanntes Krystallwasser. Andere Additionsvorgänge werden später noch mehrfach zu erwähnen sein; dieselben werden namentlich an den sogenannten ungesättigten Verbindungen beobachtet (§. 276, 308 ff.). Diese Bezeichnung soll ja auch ausdrücken, dass in den betreffenden Verbindungen die chemische Verwandtschaft noch nicht völlig verbraucht ist.

228. Als Additionsvorgang wird es gewöhnlich auch bezeichnet, wenn ein Moleculargewicht einer Verbindung neue Elementarbestandtheile aufnimmt, ohne Rücksicht darauf, woher die letzteren stammen. In diesem Sinne kann als Addition angesehen werden, z. B. die Bildung von CO_2 aus CO (wie schon die Bildung von H_2O aus H_2) bei der Verbrennung, die Oxydation von SO_2 zu SO_3 durch N_2O_4, von PCl_3 zu PCl_3O durch SO_3, von Aldehyd, $C_2H_4O_2$, zu Essigsäure, $C_2H_4O_2$, durch Silberoxyd, oder die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, wenn BaO in BaO_2, oder CuS in $CuSO_4$ übergeht etc.

In dieser Weise addirt sich besonders häufig der Sauerstoff, wie in den vorstehenden Beispielen. Demnächst werden die Halogene in zahl-

reiche Verbindungen aufgenommen. Dieselben addiren sich besonders leicht als freie Elemente, und gehen mit ihrem ganzen Moleculargewicht in die neue Verbindung ein. Cl_2 bildet z. B. $COCl_2$ mit CO, MoO_2Cl_2 mit MoO_2, $C_2H_4Cl_2$ mit C_2H_4, PCl_5 mit PCl_3 etc. — Ferner möge noch von dem Wasserstoffe, besonders im Entstehungszustande, und dem Schwefel gesagt werden, dass sie öfter sich an bestehende Verbindungen anlagern. Von allen anderen Elementen sind aber derartige Additionserscheinungen nur vereinzelt oder gar nicht beobachtet.

229. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Bildung complicirter Verbindungen aus einfacheren Bestandtheilen durch directe Vereinigung kein sehr häufiger Vorgang ist. Die Additionsfähigkeit erscheint in der Hauptsache beschränkt auf gewisse Arten von Verbindungen und auf gewisse Elemente. Wir kennen in der That zahlreiche Beispiele von Verbindungen, deren Moleculargewichte sich nur um einen Bestandtheil oder ein Atomgewicht eines Bestandtheils unterscheiden, bei welchen es aber nicht gelingt, den Unterschied durch Hinzufügen des Fehlenden auszugleichen. Aus Chlorkalium, KCl, Kaliumchlorat, $KClO_3$, darzustellen, oder aus Sumpfgas, CH_4, Methylalkohol, CH_4O, durch einfache Addition von Sauerstoff ist bis jetzt noch nicht gelungen. Ebenso wenig die Ueberführung von Aethylalkohol, C_2H_6O, in Aceton, C_3H_6O, oder in Phenol, C_6H_6O, durch Addition von Kohlenstoff, oder von Buttersäure, $C_4H_8O_2$, in Succinamid, $C_4H_8O_2N$, durch Addition von Stickstoff etc.

Diese Erscheinung rührt zum Theil zweifellos daher, dass die Verbindungsfähigkeit zweier Stoffe, deren Vorhandensein wir aus bestehenden Verbindungen erschliessen können, sich nur unter besonderen Bedingungen äussert. Wir sehen oft Elemente mit grosser Reactionsfähigkeit in Berührung mit ihren ungesättigten Verbindungen ohne Wirkung, wenn nicht bestimmte äussere Bedingungen erfüllt sind. Kohlenoxyd z. B. verbindet sich mit Sauerstoff nur in höherer Temperatur oder mit Chlor nur im Lichte, Wasserstoff addirt sich nur im Entstehungszustande oder durch sogenannte Katalyse bei Gegenwart von Platinmohr an manche Verbindungen, während andere Elemente, wie z. B. Kohlenstoff oder Stickstoff, überhaupt nur unter besonderen Umständen, z. B. unter elektrischen Einflüssen oder bei sehr hoher Temperatur, direct in chemische Verbindungen eingehen können.

In anderen Fällen ist niedrige Temperatur nöthig, um Verbindungsfähigkeit wachzurufen, oder ein höherer Druck, um dieselbe zu unterstützen; manchmal auch bildet sich eine Verbindung aus einfacheren Bestandtheilen, wenn sie den festen Aggregatzustand annehmen kann, und die Bestandtheile trennen sich wieder bei dem Versuche, die Verbindung zu verflüchtigen.

Man muss daher wohl vermuthen, dass die Bildung einer Verbindung aus einfacheren Bestandtheilen durch Addition, welche der Zusammensetzung nach möglich scheint, öfter nur darum nicht wirklich stattfindet, weil die Bedingungen nicht bestehen, unter welchen allein die Bestandtheile sich vereinigen können.

Der erwähnte Umstand ist es jedoch keineswegs allein, der uns hindert, Verbindungen aus ihren Bestandtheilen durch Addition aufzubauen. Wir können öfter die Stoffe, die sich verbinden sollen, auf einander

chemisch einwirken lassen; aber wir haben auf den Verlauf der Reaction keinen Einfluss und das Resultat derselben ist häufig nicht das gewünschte. Sumpfgas, CH_4, reagirt in der Hitze leicht mit Sauerstoff, aber es ist nicht möglich, dadurch Methylalkohol, CH_4O, zu erhalten. Auf anderen Wegen gelingt es leicht, Methylalkohol aus Sumpfgas darzustellen, aber dazu genügt es nicht, Sauerstoff überhaupt zuzuführen. Das Sauerstoffatom muss vielmehr in das Molecül des Sumpfgases in gehöriger Weise eingefügt werden. Denn man darf sich das Molecül einer chemischen Verbindung keineswegs als ein regelloses Haufwerk von Atomen vorstellen. Man muss sich vielmehr denken, dass in den Molecülen eine feste Ordnung herrscht, welche jedem Atom seine Functionen und seine Beziehungen zu den anderen Atomen vorschreibt.

230. Die Nothwendigkeit, eine solche feste Ordnung der Atome in den Molecülen anzuerkennen, ergiebt sich am deutlichsten aus der Thatsache, dass Verbindungen existiren mit verschiedenen Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung, die sogenannten isomeren Verbindungen. Diese Thatsache lässt sich überhaupt kaum auf anderem Wege erklären als vermittelst der atomistischen Hypothese. Auf dieser Grundlage sind aber verschiedene Vorstellungen möglich. Zunächst können die gleichartigen kleinsten Theilchen einer Verbindung, die Molecüle, in verschiedener Weise zu Aggregaten zusammengelagert sein. Diese Vorstellung ist wenigstens für feste Körper zulässig und sie dürfte ausreichend sein, um Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften und in der Krystallform zu erklären, wie man sie häufig an dimorphen Substanzen und an sogenannten allotropen Modificationen beobachtet (vergl. §. 353). Man nennt derartige Stoffe physikalisch isomer.

Wenn man jedoch Unterschiede in den chemischen Eigenschaften gleich zusammengesetzter Verbindungen beobachtet, so muss man sich die Molecüle selbst verschieden denken. Es bleiben aber in diesem Falle immer noch zwei Möglichkeiten. Während die procentische Zusammensetzung zweier Verbindungen gleich ist, kann ihr Moleculargewicht verschieden gross sein, bei der einen ein Vielfaches von dem der anderen. Man nennt solche Verbindungen polymer. Polymer sind z. B. Acetylen, C_2H_2, Benzol, C_6H_6, und Reten, $C_{18}H_{18}$, oder die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10}, etc., oder Formaldehyd, CH_2O, Essigsäure, $C_2H_4O_2$, und Milchsäure, $C_3H_6O_3$, etc. In allen diesen Beispielen findet man neben sonstigen Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften verschieden grosse Dampfdichte für die gleich zusammengesetzten Verbindungen, und aus den daraus abgeleiteten verschiedenen Moleculargewichten, welche durch die obigen Formeln dargestellt sind, erklären sich hinlänglich die beobachteten chemischen Verschiedenheiten. Vermuthlich ist die Verschiedenheit der Eigenschaften gleich zusammengesetzter Verbindungen, deren Moleculargewicht man nicht kennt, häufig auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

Man beobachtet aber endlich Verbindungen mit gleicher Zusammensetzung und gleichem Moleculargewicht, welche trotzdem in ihren physikalischen wie chemischen Eigenschaften tiefgehende Unterschiede

zeigen. Die Formel $C_2H_4O_2$ drückt z. B. nach der Dampfdichte und nach allen chemischen Eigenschaften das Moleculargewicht der Essigsäure aus. Aber man kennt noch eine zweite Verbindung, welcher ebenfalls nach ihrer Dampfdichte und nach ihrem chemischen Verhalten dieselbe Molecularformel zukommt, obgleich sie sonst ganz verschiedene Eigenschaften hat. Sie siedet um nahezu 90° niedriger als die Essigsäure und ist keine Säure, sondern ein indifferenter Stoff. Mit Kalihydrat bildet sie nicht Kaliumacetat, wie die Essigsäure, sondern Kaliumformiat und Methylalkohol. Es ist der sogenannte Methyläther der Ameisensäure. — Die zahlreichen gleich zusammengesetzten Verbindungen dieser letzteren Art nennt man isomer im engeren Sinne oder auch metamer. Die Verschiedenheit derselben kann nicht anders erklärt werden, als durch die Annahme einer Verschiedenheit innerhalb der gleich zusammengesetzten und gleich grossen Molecüle. Man muss sich denken, dass dieselbe Anzahl von Atomen in verschiedener Weise zu Molecülen zusammengesetzt sind und man wird somit genöthigt, in dem Molecül einer gegebenen Verbindung eine feste Ordnung der Atome anzuerkennen.

231. Die Ordnung, welche die Functionen der einzelnen Atome in den Molecülen einer Verbindung bestimmt und die Beziehungen der Atome zu einander beherrscht, und welche in dem chemischen Verhalten der Verbindung zur Wahrnehmung kommt, nennt man die chemische Constitution der Verbindung. Die Existenz isomerer Verbindungen hat die Frage nach der Constitution den Chemikern am nachdrücklichsten vor Augen geführt, und die Entdeckung neuer isomerer Verbindungen hat deren Lösung am meisten gefördert.

Wenn wir nun die Molecüle nicht als regelloses Haufwerk von Atomen betrachten dürfen, so ist es erklärlich, dass wir im Allgemeinen nicht im Stande sind, eine Verbindung durch Addition ihrer Bestandtheile aufzubauen. Denn wenn wir auch manchmal die Bedingungen auffinden können, unter welchen die Bestandtheile sich vereinigen, so können wir doch in der Regel nicht die Atome in bestimmte Functionen einweisen, selbst wenn wir an bestehenden Verbindungen ersehen, dass diese Functionen übernommen werden könnten. Wir vermögen auch nicht zu erkennen, welche Functionen ein Bestandtheil in dem Molecül übernimmt, in welches es durch Addition aufgenommen wird. Die Additionsvorgänge haben uns darum nur wenig Aufschlüsse über die Constitution chemischer Verbindungen gebracht. Lehrreicher sind auch hier, wie bezüglich der Moleculargewichtsbestimmung (§. 138), diejenigen Reactionen, welche auf Austausch der Bestandtheile eines Molecüls gegen andere beruhen, die Substitutionsvorgänge.

Zu dieser Erkenntniss ist man indessen erst nach langen Kämpfen gekommen. Die Lösung der Frage nach der Constitution chemischer Verbindungen hat sehr vielfach die Chemiker beschäftigt und öfter hat man an der Lösbarkeit gezweifelt, ehe man zu den heute angenommenen befriedigenden Vorstellungen gelangt ist. Diese heutigen Vorstellungen sind aus früher herrschenden Ansichten hervorgegangen, die zum Theil beseitigt, zum Theil verbessert und erweitert wurden. Die Anerkennung der veränderten Anschauung musste erkämpft und vertheidigt werden,

und die dabei siegreichen Argumente geben vielfach noch heute die bes Stütze für die neueren Ansichten. Es ist daher zum besseren Verstän nise der heutigen Constitutionslehre zweckmässig, den historischen En wickelungsgang derselben in ihren Hauptzügen zu verfolgen[1], bevor w diese Lehre im Zusammenhange betrachten.

232. Die Entdeckung des Sauerstoffs, durch welche der Grundste des heutigen chemischen Lehrgebäudes gelegt wurde, rief zugleich ei Ansicht über die Anordnung der Bestandtheile chemischer Verbindung wach, welche sich bis zur Mitte des Jahrhunderts in voller Herrscha erhalten und noch bis heute Spuren hinterlassen hat: die Ansicht, welc in der Geschichte der Chemie als Dualismus bezeichnet wird. Durc Lavoisier's Entdeckung wurden in den Vordergrund des Interess der Chemiker die Oxyde und Sauerstoffsalze gerückt, welche ohnedem d wichtigsten und zahlreichsten unter den damals näher bekannten Ve bindungen waren. Denn die organische Chemie lag noch völlig i Dunkeln. Die Sauerstoffsalze aber konnten damals ohne Widerspruc als Verbindungen eines sauren und eines basischen Oxydes aufgefas werden, d. h. als eine Verbindung zweier näherer Bestandtheile die selbst wieder aus je zwei Elementen, den entfernteren Bestand theilen des Salzes, zusammengesetzt waren. Die Doppelsalze, als Ve bindungen zweier einfacher Salze, setzten diese Stufenleiter dualistische Gliederung noch weiter fort.

Diese Auffassung, welche zunächst aus den chemischen Eigenschaft der betreffenden Verbindungen hergeleitet war, fand bald eine mächtig Stütze. Man entdeckte, dass der elektrische Strom chemische Verbi dungen zerlegen kann, indem er die getrennten Bestandtheile nach de beiden Polen der Zersetzungszelle bringt und dort abscheidet. Es la nahe, daraus zu schliessen, dass die chemische Anziehung mit den elel trischen Kräften verwandt sei. Beobachtete man doch in der Neutralis tion der Basen und Säuren bei der Salzbildung die Ausgleichung ein Gegensatzes, welcher dem Gegensatze der beiden hypothetischen sich a ziehenden und neutralisirenden elektrischen Flüssigkeiten ganz anal war, und auch in der Vereinigung des Sauerstoffs mit den oxydirbar Elementen war eine ähnliche Erscheinung zu erkennen.

Der dualistische Aufbau der Verbindungen wurde dadurch erklä Wenn die chemische Verbindung auf einer der elektrischen ähnlichen A ziehung und auf einer Ausgleichung eines gewissen Gegensatzes, w desjenigen der positiven und negativen Elektricität, beruht, so fol daraus, dass sich jeweils immer nur zwei nähere Bestandtheile, welch die entsprechenden Gegensätze zeigen, mit einander verbinden könne Diese sogenannte elektrochemische Theorie der chemischen Ve wandtschaft, die hauptsächlich von Berzelius ausgebildet und ve theidigt wurde, schien somit bei der wichtigen Classe der Sauerstoffsal vortrefflich zu passen. Wenn sie aber richtig war, so musste eine dual

[1]) Ausführlicheres über die Entwickelung der Lehre von der Constituti chemischer Verbindungen findet man in H. Kopp, Entwickelung der Chem in der neueren Zeit. München 1873. A. Ladenburg, Vorträge über d Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren. Brau schweig 1869.

stische Gliederung sich auch in allen anderen Classen chemischer Verbindungen erkennen lassen. Allein bei neu entdeckten und neu untersuchten Substanzen stiess man bald auf Schwierigkeiten, welche schliesslich zwangen, die dualistische Auffassung zu verlassen.

233. Die salzartigen Chlormetalle, wie z. B. das Chlornatrium, hielt man im Anfange des Jahrhunderts gleichfalls für Sauerstoffsalze. Man nahm darin ein nicht in freiem Zustande bekanntes Element, das Murium, an, als dessen Oxyd das Chlor betrachtet wurde. Da aber alle Versuche, den Sauerstoff in dem Chlor nachzuweisen oder dasselbe überhaupt in einfachere Bestandtheile zu zerlegen, erfolglos blieben, so musste man das Chlor schliesslich als ein Element anerkennen. Dadurch wurde das Kochsalz und die ähnlichen Chlorverbindungen von den Sauerstoffsalzen, welchen sie den Namen „Salze" gegeben hatten, völlig getrennt. Das Kochsalz war eine Verbindung zweier Elemente, während die Sauerstoffsalze Verbindungen von einer höheren Ordnung waren, aus zwei binären Verbindungen als näheren Bestandtheilen zusammengesetzt.

Ein ähnlicher Widerspruch von noch grösserer Tragweite ergab sich aus der Zusammensetzung der Salzsäure. Dieselbe war nach der Anerkennung der Unzerlegbarkeit des Chlors eine Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff und hatte dabei unzweifelhaft alle Eigenschaften einer Säure. Als Säuren pflegte man aber seit Lavoisier ausschliesslich sauerstoffhaltige Substanzen, vorwiegend Oxyde negativer Elemente zu betrachten. Man beachtete nicht, dass diese Oxyde saure Eigenschaften nur in Verbindung mit Wasser, als sogenannte Hydrate, oder in wässeriger Lösung zeigten und oft in wasserfreiem Zustande gar nicht bekannt waren[1]). Die Salzsäure, eine sauerstofffreie Wasserstoffverbindung, war dadurch von den anderen sogenannten Säuren noch mehr geschieden, als das Kochsalz von den Sauerstoffsalzen. Man erkannte aber bald, dass in beiden Fällen eine gemeinsame Auffassung, welche den ähnlichen Eigenschaften Rechnung trägt, möglich war, sobald man von der dualistischen Gliederung absah und das Hydratwasser als wesentlichen Bestandtheil der Sauerstoffsäuren berücksichtigte. Alle Säuren werden dann Wasserstoffverbindungen und die Salzsäure, HCl, unterscheidet sich von der Salpetersäure, HNO_6 (mit sogenannten Aequivalentgewichten), nur dadurch, dass in ersterer ein Element, in letzterer ein zusammengesetzter Bestandtheil mit Wasserstoff verbunden ist. Während vorher die Formeln HCl und $NO_5 + HO$ keine Beziehung erkennen liessen, tritt jetzt der Wasserstoff als gemeinsamer charakteristischer Bestandtheil hervor, auf welchem die wichtigste Eigenschaft der Säuren, Salze bilden zu können, ruht. Die Salze entstehen durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metalle: das Kochsalz, $NaCl$, aus Salzsäure, HCl, in derselben Weise, wie der Natronsalpeter, $NaNO_6$, aus Salpetersäure, HNO_6.

Die veränderte Auffassung nahm die chemischen Verbindungen, die als Säuren und Salze bezeichnet werden, als ein mehr einheitliches

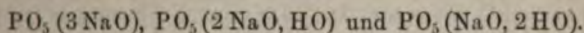
[1]) Noch heute hat sich der Gebrauch erhalten, säurebildende Oxyde als Säuren zu benennen (z. B. Siliciumdioxyd, SiO_2, als Kieselsäure, oder Schwefeldioxyd, SO_2, als schweflige Säure), obgleich man weiss, dass nur die entsprechenden Hydroxyde als Säuren wirken.

Ganzes. Sie widersprach damit der elektrochemischen Theorie, welche überall eine streng dualistische Gliederung verlangt hatte, und es darf hinzugefügt werden, dass die thatsächlichen Verhältnisse bei der Elektrolyse von Salzen eher zu Gunsten der nicht dualistischen, sogenannten Wasserstoffsäuretheorie gedeutet werden müssen. Allerdings wird z. B. eine wässerige Lösung von Natronsulfat scheinbar in der Weise zerlegt, dass am negativen Pol Natronhydrat, am positiven Schwefelsäure erscheint, also die Bestandtheile, welche nach dualistischer Auffassung in wasserfreiem Zustande das schwefelsaure Natron, $NaOSO_3$, zusammensetzen. Gleichzeitig treten aber hier Sauerstoff, dort Wasserstoff in äquivalenten Mengen auf, und man müsste annehmen, dass der elektrische Strom neben dem Salz auch noch ein Aequivalent Wasser der Lösung zersetzt. Bei der Elektrolyse des Kupfersulfats jedoch scheidet sich am negativen Pol metallisches Kupfer aus und kein Wasserstoff, und dadurch wird man zu der Ansicht geführt, dass auch in dem ersten Falle ursprünglich Natrium abgeschieden wird, welches nachträglich mit dem Wasser in Natronhydrat und Wasserstoff sich umsetzt. Mit dieser Ansicht stimmt der sonst unerklärliche Umstand, dass der frei werdende Wasserstoff dem Natrium des ausgeschiedenen Natronhydrats äquivalent ist. Dieselbe kann ferner dadurch bestätigt werden, dass man als negative Elektrode Quecksilber wählt, welches das ausgeschiedene Natrium aufnimmt und vor der augenblicklichen Einwirkung des Wassers bewahrt. — Nach dem positiven Pol wandert nach der veränderten Auffassung Alles, was mit dem Metall verbunden war, der Schwefel sammt allem Sauerstoff, und bildet dort, gleichfalls unter Mitwirkung des Wassers, Schwefelsäure, während der überschüssige Sauerstoff frei wird. Die Zersetzung des Natriumsulfats erfolgt also nicht in NaO und SO_3, wie die dualistische Ansicht verlangen würde, sondern in Na und SO_4, genau entsprechend der Zersetzung von $NaCl$ in Na und Cl, und in Uebereinstimmung mit der Wasserstoffsäuretheorie.

234. Die Auffassung, nach welcher die Säuren Wasserstoffverbindungen sind, und die Salze Substitutionsproducte derselben, fand weiterhin eine kräftige Unterstützung durch die Entdeckung der sogenannten mehrbasischen Säuren. An diesen Verbindungen konnte deutlich gezeigt werden, dass das Wasser, welches stets mit den sauren Oxyden verbunden ist, wenn sie als Säuren wirken, einen wesentlichen Bestandtheil der Säure ausmacht, und nicht etwa nur, wie bis dahin angenommen, als fertig gebildetes Wasser in mehr zufälliger Weise an das saure Oxyd angelagert ist. Das Beispiel der Phosphorsäuren, welches zuerst durch eine berühmte Arbeit Graham's klargestellt wurde, möge zeigen, woran dies zu erkennen war. Man kennt drei verschiedene Phosphorsäuren, die sich sowohl durch ihre Reactionen in wässeriger Lösung, wie auch durch die Zusammensetzung ihrer Salze deutlich von einander unterscheiden. Die gewöhnliche oder Orthophosphorsäure, die an ihrem unlöslichen gelben Silbersalz kenntlich ist, bildet drei Reihen von Salzen. Wenn man von dem Wassergehalt ganz absieht, so wird die Zusammensetzung der Natronsalze z. B., welche jenen Reihen entsprechen, durch die mit Aequivalentgewichten dualistisch geschriebenen Formeln dargestellt: $PO_5\,3NaO$, $PO_5\,2NaO$, $PO_5\,NaO$. Es kommen darin auf ein Aequivalent-

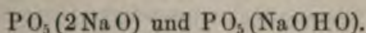
gewicht Phosphor drei, zwei oder ein Aequivalentgewicht Natrium. — Die Pyrophosphorsäure, welche sich durch ein weisses unlösliches Silbersalz auszeichnet, bildet zwei Reihen von Salzen, die in ihrer Zusammensetzung, ohne Rücksicht auf den Wassergehalt, den beiden letzten Reihen der Orthophosphate gleich sind, z. B. die Natronsalze, $PO_5\,2\,NaO$ und $PO_5\,NaO$. — Die Metaphosphorsäure endlich, welche sich von den beiden anderen dadurch unterscheidet, dass sie in Eiweisslösung und in Chlorbaryum Niederschläge erzeugt, bildet nur eine Reihe von Salzen, der letzten Reihe der Orthophosphate entsprechend, z. B. $PO_5\,NaO$.

Es gäbe danach zwei Phosphorsäuresalze von der Zusammensetzung $PO_5\,2\,NaO$, und drei Salze von der Zusammensetzung $PO_5\,NaO$, mit ganz verschiedenen Eigenschaften. Die Untersuchung lehrt nun aber, dass die Verschiedenheit in enger Beziehung zu dem bisher vernachlässigten Wassergehalte steht. Das erste Salz der Orthophosphorsäure, $PO_5\,3\,NaO$, kann wasserfrei erhalten werden; von den beiden anderen muss das zweite, $PO_5\,2\,NaO$, immer mindestens noch ein HO, das dritte, $PO_5\,NaO$, immer mindestens noch zwei HO enthalten, wenn die Eigenschaften der Orthophosphorsäure bestehen bleiben sollen. Die Zusammensetzung der drei Orthophosphate muss daher, um sie von den gleich zusammengesetzten Salzen der anderen beiden Phosphorsäuren zu unterscheiden, durch die Formeln ausgedrückt werden:



$$PO_5\,(3\,NaO),\ PO_5\,(2\,NaO, HO) \text{ und } PO_5\,(NaO, 2\,HO).$$

Für jedes fehlende NaO (wofür selbstverständlich eine äquivalente Menge jedes anderen basischen Oxydes stehen könnte) muss in den Orthophosphaten ein HO vorhanden sein. — Die Pyrophosphate unterscheiden sich in ganz ähnlicher Weise von einander gemäss den Formeln:



$$PO_5\,(2\,NaO) \text{ und } PO_5\,(NaO\,HO).$$

Das erste kann wasserfrei bestehen, das zweite muss mindestens ein HO enthalten, wenn es noch die Eigenschaften der Pyrophosphorsäure zeigen soll. — Die Metaphosphate endlich sind alle wasserfrei ohne Aenderung der Eigenschaften zu erhalten. — Man kann aus den wasserhaltigen Orthophosphaten das Wasser durch Erhitzen auf höhere Temperatur ebenfalls gänzlich austreiben. Das übrig bleibende Salz zeigt dann aber nicht mehr die Eigenschaften der Orthophosphorsäure. Es entsteht vielmehr aus $PO_5\,(2\,NaO, HO)$ das wasserfreie Pyrophosphat $PO_5\,(2\,NaO)$ und aus $PO_5\,(NaO, 2\,HO)$ das wasserfreie Metaphosphat PO_5, NaO.

Daraus geht zweifellos hervor, dass der Unterschied der verschiedenen Phosphate mit gleichem Gehalte an NaO durch die Gegenwart des Wassers bedingt wird. Die verschiedenen Salze einer und derselben Modification der Phosphorsäure unterscheiden sich somit dadurch, dass an Stelle von NaO (oder anderer basischer Oxyde) zum Theil äquivalente Mengen HO getreten sind. Die drei Modificationen selbst unterscheiden sich dadurch, dass sie sich mit verschiedenen Maximalmengen basischer Oxyde verbinden können.

Die Unterschiede der Ortho-, Pyro- und Metaphosphate bleiben in wässeriger Lösung und bei Ueberschuss von Natronhydrat bestehen. Erst bei längerem Erhitzen können die Meta- und Pyrophosphate durch Auf-

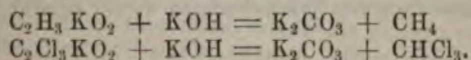
nahme von Wasser oder NaO in Orthophosphate übergehen. Dieselben Unterschiede in den Reactionen wie die Salze zeigen aber auch die Lösungen der drei freien Säuren und man muss schliessen, dass sie hier allein durch verschiedenen Wassergehalt bedingt sind. Man muss sich die drei Säuren in freiem Zustande als Hydrate denken, deren Zusammensetzung derjenigen der Salze entspricht, wenn darin alles NaO durch HO ersetzt ist. Es wird die Orthophosphorsäure $PO_5\,3HO$, die Pyrophosphorsäure $PO_5\,2HO$ und die Metaphosphorsäure $PO_5\,HO$ sein. Der Versuch bestätigt in der That, dass die freie Orthophosphorsäure in eine der beiden anderen Modificationen übergeht, wenn ihr Wassergehalt unter die durch die Formeln angegebenen Grenzen gebracht wird. Eine bestimmte Wassermenge gehört daher nothwendig zur Zusammensetzung jeder der drei Säuren.

Die an den Phosphorsäuren gemachten Beobachtungen, welche bald an anderen mehrbasischen Säuren bestätigt und ergänzt wurden, bereiteten der dualistischen Auffassung mehrfache Schwierigkeiten. Man hatte bis dahin in den Sauerstoffsalzen immer nur ein Formelgewicht des sauren und des basischen Oxydes als nähere Bestandtheile gefunden. In den mehrbasischen Säuren aber kamen auf ein Formelgewicht des sauren Oxydes mehrere Formelgewichte des basischen Oxydes und in den Phosphaten vereinigte sich sogar dasselbe saure Oxyd PO_5 mit verschiedenen Mengen basischer Oxyde. Zur Erklärung müsste man drei verschiedene Modificationen dieses Oxydes annehmen mit verschiedenen Reactionen und verschiedenem Sättigungsvermögen. Sehr viel einfacher war dagegen die Sachlage aufzufassen, wenn man die dualistische Gliederung ausser Acht liess und die Phosphorsäuren nach der Wasserstoffsäuretheorie betrachtete. Die Hydrate sind dann als die eigentlichen Säuren anzusehen und das Wasser als nothwendiger Bestandtheil derselben. Die Formeln der drei Säuren werden PO_8H_3, PO_7H_2, PO_6H [1]). Die verschiedene Zusammensetzung erklärt ausreichend die Verschiedenheit der Eigenschaften, und die Zusammensetzung der möglichen Salze, welche durch Austausch von Wasserstoff gegen Metall gebildet werden können, ist aus den Formeln unmittelbar ersichtlich.

235. Während so durch die Untersuchung der mehrbasischen Säuren die Anschauung bestärkt wurde, dass die Bildung der Salze aus den Säuren ein Substitutionsvorgang sei, gewannen gleichzeitig die Thatsachen eine erhöhte Bedeutung, welche zuerst als Substitutionserscheinungen bezeichnet wurden, — jene Thatsachen, welche zeigten, dass in organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor oder dessen Verwandte ersetzt werden könne. Man sah in zahlreichen Fällen bei der Einwirkung von Chlor auf organische Verbindungen Wasserstoff aus- und eine äquivalente Menge Chlor dafür eintreten. Aber auf die theoretischen Ansichten gewannen diese Beobachtungen entscheidenden Einfluss erst durch die Entdeckung der gechlorten Essigsäuren. Aus diesem Beispiele liess sich mit aller Deutlichkeit der wichtige Schluss ziehen, dass zwei so verschiedenartige Elemente wie Chlor und Wasserstoff unter Umständen gegen einander ausgetauscht werden können, ohne dass die charakte-

[1]) Mit dem heutigen Atomgewicht des Sauerstoffs, $O = 16$, werden die einfachsten Formeln PO_4H_3, $P_2O_7H_4$ und PO_3H.

ristischen Eigenschaften der betroffenen Verbindungen verändert werden. Die Essigsäure, $C_2H_4O_2$, ist eine einbasische Säure; nur eines der 4 H kann durch Metall ersetzt werden. Die drei anderen H können aber gegen Chlor ausgetauscht werden. Es entsteht dadurch $C_2Cl_3HO_2$, die Trichloressigsäure, welche ebenfalls eine einbasische Säure ist. Das vierte Wasserstoffatom hat noch die Fähigkeit, sich durch Metalle vertreten zu lassen. Aber auch bei tiefer greifenden Reactionen verhält sich die chlorhaltige Verbindung der gewöhnlichen Essigsäure ganz analog. Die Einwirkung von Kalihydrat in der Hitze z. B. spaltet die beiden Kaliumsalze nach folgenden Gleichungen:



$$C_2H_3KO_2 + KOH = K_2CO_3 + CH_4$$
$$C_2Cl_3KO_2 + KOH = K_2CO_3 + CHCl_3.$$

Neben Kaliumcarbonat entsteht in dem einen Falle Methan, in dem anderen Falle Chloroform, d. h. Methan, in welchen 3 H durch 3 Cl ersetzt sind, eine Verbindung also, welche zu dem Methan in derselben Beziehung steht, wie die Trichloressigsäure zur Essigsäure. Endlich kann die Trichloressigsäure in gewöhnliche Essigsäure zurückverwandelt werden, indem man das Chlor durch nascirenden Wasserstoff wieder herausnimmt und ersetzt. Die Trichloressigsäure ist nach alledem nichts Anderes als Essigsäure, in deren Molecül drei Atome Chlor die Functionen von drei Atomen Wasserstoff übernommen haben.

Wenn aber eine solche Vertretung möglich ist, so folgt daraus, dass die charakteristischen Eigenschaften der Essigsäure in der Hauptsache nicht durch die Natur der darin enthaltenen Elemente bedingt sein können, wenigstens nicht durch die Natur derjenigen Elemente, welche ohne Aenderung jener Eigenschaften sich gegen einander austauschen lassen. Jene Eigenschaften müssen vielmehr von etwas Anderem abhängen, was durch den Austausch nicht berührt wird. Es lag nicht allzu fern, daran zu denken, dass dies die Art und Weise sei, nach welcher die Bestandtheile vereinigt, der Plan, nach welchem das Molecül aufgebaut sei, der Typus der Verbindung, wie sich Dumas, der Entdecker der Chloressigsäure, ausdrückte.

Wie nun der Gedanke fruchtbringend weiter ausgebildet wurde, dass mehrere Verbindungen nach demselben Typus construirt und nur dadurch unterschieden sein könnten, dass andere Bestandtheile dieselben Functionen übernommen, wird sogleich gezeigt werden. Hier ist zunächst der Gegensatz zu betonen zwischen dieser Auffassung und der damals herrschenden dualistischen, elektrochemischen Theorie. Nach der Typentheorie, wie die neue Auffassung genannt wurde, musste das Molecül einer Verbindung als ein einheitliches Ganzes angesehen werden, da ja von dem Bau desselben, von den Beziehungen der einzelnen Theile zu einander die wichtigsten Eigenschaften abhingen. Die elektrochemische Theorie dagegen musste jedes Molecül in zwei nähere Bestandtheile gespalten denken, weil durch die entgegengesetzten Eigenschaften derselben der Zusammenhalt erklärt werden sollte. Ausserdem scheint es mit der elektrochemischen Theorie unverträglich, dass zwei Elemente, deren elektrochemischer Charakter so sehr verschieden ist, wie Wasserstoff und Chlor, dieselben Functionen sollten übernehmen können.

Es entspann sich darum ein heftiger Streit zwischen beiden Theorien, der durch die Macht der Thatsachen zu Gunsten der einheitlichen — unitaren — Anschauung entschieden wurde. In der organischen Chemie wenigstens wurde der Dualismus bald mehr und mehr verlassen. Nur in den Formeln der anorganischen Chemie lebte er noch lange Zeit fort, theils weil hier der Zwang der Gegengründe nicht so mächtig war, theils aber auch nur in Folge der Beharrlichkeit festgewurzelter Ansichten. Mit dem Dualismus wurde auch die elektrochemische Theorie begraben und die Chemie harrt noch bis heute vergeblich einer Auferstehung derselben, durch welche die unleugbar vorhandenen Beziehungen zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen wieder verständlich zusammengefasst würden.

236. Die Wasserstoffsäuretheorie und die Typentheorie, welche der Ueberzeugung Bahn gebrochen hatten, dass durch die dualistische Gliederung der chemischen Verbindungen ihre wahre Constitution nicht genügend dargestellt werde, schnitten keineswegs die Frage nach der Constitution überhaupt ab, wenn auch die Forschung in dieser Richtung zeitweise als unfruchtbar aufgegeben wurde. Die Typentheorie namentlich forderte bestimmte Beziehungen zwischen den einzelnen Bestandtheilen einer Verbindung. Auf den richtigen Weg, solche Beziehungen aufzudecken, führte die Annahme der sogenannten Radicale.

Unter einem Radical verstand man nach Lavoisier's Definition, zur Zeit kurz nach der Entdeckung des Sauerstoffs, die damals alle theoretischen Vorstellungen beherrschte, den von Sauerstoff befreiten Rest einer Verbindung. Dieser Rest war in den Oxyden der anorganischen Chemie stets ein einfacher Stoff, ein Metall oder ein säurebildendes Element. In Verbindungen organischen Ursprungs fanden sich aber neben Sauerstoff gewöhnlich mehrere Elemente, Kohlenstoff, Wasserstoff oder auch Stickstoff, in wechselndem Verhältniss. Indem man auch hier den von Sauerstoff befreiten zusammengesetzten Rest der Verbindung als Radical bezeichnete, war der Gedanke ausgesprochen, dass dem Sauerstoff gegenüber zusammengesetzte Bestandtheile dieselben Functionen übernehmen könnten, wie die einfachen Elemente in den gewöhnlichen Oxyden. Dieser Gedanke war es, der Wurzel fasste. Eine Zeit lang unterschied man die organische Chemie von der anorganischen als Chemie der zusammengesetzten Radicale, im Sinne obiger Definition. Bald aber wurde die Bezeichnung als Radical auf zusammengesetzte Bestandtheile beschränkt und zwar auf solche, die in irgend welcher Beziehung die Rolle von Elementen übernehmen können.

Die fruchtbringende Vorstellung von zusammengesetzten Bestandtheilen, die sich wie Elemente verhalten, wurde durch die Beobachtung einiger besonders deutlich sprechender Beispiele wachgerufen. Das Cyan bot das erste solche Beispiel. Obwohl aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzt, verhielt sich dasselbe den Elementen Chlor und Jod in sehr vielen Beziehungen ähnlich. Es ging mit denselben dritten Bestandtheilen Verbindungen ein, und liess sich aus einer dieser Verbindungen in die andere übertragen, wie jene Elemente, ohne Aenderung seiner Zusammensetzung. Es konnte sogar unter Umständen diese Elemente aus ihren Verbindungen verdrängen und an deren Stelle treten.

Gay-Lussac nannte das Cyan mit Rücksicht auf dieses Verhalten das Radical der Blausäure; er wich aber damit bereits von Lavoisier's Definition erheblich ab. Denn in der Blausäure ist das Cyan mit Wasserstoff verbunden; es ist daher nicht der von Sauerstoff befreite Rest dieser Verbindung.

Das nächste historisch wichtige Beispiel erweiterte den Begriff noch mehr. Die Untersuchungen von Liebig und Wöhler über das Bittermandelöl und die Benzoësäure lehrten eine ganze Reihe von Verbindungen kennen, die alle eine aus der anderen sich leicht darstellen liessen und deren genetische Beziehungen einfach und übersichtlich dadurch auszudrücken waren, dass man in allen denselben zusammengesetzten Bestandtheil, das Benzoyl ($C_7 H_5 O$), annahm. Das Benzoyl enthielt aber Sauerstoff, und als man dasselbe ein Radical nannte, war Lavoisier's erste Definition gänzlich verlassen. Der Name Radical bezeichnete jetzt im Wesentlichen nur noch den gemeinsamen zusammengesetzten Bestandtheil einer Reihe genetisch verwandter Verbindungen.

Dass derartige zusammengesetzte Bestandtheile, welche die Rolle eines Elementes spielen können, angenommen werden müssen, zeigt nächst dem Cyan am durchschlagendsten das Kakodyl. Mit diesem Namen bezeichnete Bunsen ein Radical, welches aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsen ($C_2 H_6 As$) zusammengesetzt ist, und welches wie ein Element Verbindungen eingeht, mit Sauerstoff in verschiedenen Proportionen, mit Schwefel und Selen, mit Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan. Schliesslich konnte auch das Kakodyl in freiem Zustande dargestellt werden durch Einwirkung von Zink auf dessen Chlorür, nach derselben Methode, nach welcher man auch Elemente, z. B. Kupfer, aus ihren Chlorverbindungen abscheiden kann, durch Verdrängen vermittelst eines anderen Elementes mit grösserer Affinität zum Chlor.

Die Darstellbarkeit des freien Kakodyls (wie auch des Cyans) war am Anfang eine starke Stütze für die Befestigung des heutigen Radicalbegriffs. Spätere Erkenntniss lehrte, dass die sogenannten freien Radicale noch mehr den freien Elementen sich ähnlich verhielten als man vorher ahnte. Wie die Molecüle des Wasserstoffs, des Chlors etc. aus zwei mit einander verbundenen Atomen bestehen (§. 168), so verbinden sich auch die genannten Radicale mit sich selbst, wenn sie in freiem Zustande dargestellt werden. Die Molecularformel des freien Cyans ist $(CN)_2$, des freien Kakodyls $(C_2 H_6 As)_2$, des freien Aethyls $(C_2 H_5)_2$ etc. Die Radicale selbst, CN, $C_2 H_6 As$, $C_2 H_5$, bestehen nicht für sich, so wenig wie H oder Cl.

Man schoss jedoch zunächst über das Ziel hinaus, indem man ausschliesslich solche Bestandtheile als Radicale anerkennen wollte, welche sich in freiem Zustande darstellen liessen. Diese Forderung schien freilich nothwendig, so lange man die Radicale als in sich abgeschlossene nähere Bestandtheile besonderer Art betrachtete, die den Elementen näher stehen und in sich fester verbunden sein sollten, als mit den übrigen Theilen der Verbindung. Man schrieb aber damit den Radicalen eine Beständigkeit zu, die ihnen nach der heute herrschenden Auffassung (vergl. §§. 254, 255) nicht zukommt und erst nachdem diese Ansicht erschüttert war, erwies sich der Radicalbegriff dem Fortschritt der Wissenschaft im ausgedehntesten Maasse nützlich.

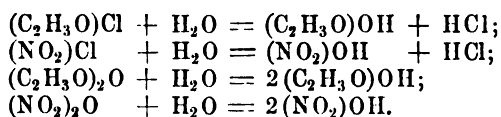
Die anorganische Chemie bot ein sehr gutes Beispiel eines Radicals,

welches nicht in freiem Zustande dargestellt werden konnte. Das Ammonium, NH_4, spielte in den Ammoniaksalzen so deutlich dieselbe Roll wie K oder Na in den entsprechenden Alkalisalzen, dass man kaum ve meiden konnte, NH_4 als ein Radical anzuerkennen, trotzdem es nicht i freiem Zustande zu erhalten war. In der organischen Chemie aber wurd man immer mehr dazu geführt, als Radical jeden Rest einer Verbindung zu bezeichnen, der bei den Metamorphosen dieser Verbindung ungeändert blieb oder sich in verwandten Verbindungen wiederfand. In dieser erweiterten Fassung zeigte sich de Radicalbegriff in solch' hohem Grade nützlich, ja unentbehrlich, um di Beziehungen der organischen Verbindungen zu einander übersichtlic darzustellen und das stetig anwachsende Beobachtungsmaterial systematisch zu ordnen, dass man die Forderung der Darstellbarkeit eines Radicals bald ganz vergass.

237. Wie durch die Einführung von Radicalen verwandtschaftlich Beziehungen verschiedener Verbindungen sich zum Ausdruck bringen lasse war schon mehrfach zu erwähnen. Durch das Radical Aethyl z. B. lie sich die Beziehung des Alkohols zum Aether veranschaulichen, se es nach älterer dualistischer Auffassung, wonach der Aether Aethyloxy und der Alkohol ein Hydrat dieses Oxydes war, sei es nach der a Grund der Moleculargewichte berichtigten Ansicht, dass beide Verbindu gen als Wasser, H_2O, betrachtet werden können, in welchem ein $(C_2H_5)OH$, oder beide Wasserstoffatome, $(C_2H_5)_2O$, durch Aethyl ve treten sind. Gleicherweise konnte mit Hülfe des Radicals Acetyl, C_2H_3 durch die Formeln $(C_2H_3O)Cl$ für Chloracetyl, $(C_2H_3O)OH$ f Essigsäure und $(C_2H_3O)_2O$ für Essigsäureanhydrid die B ziehungen dieser Verbindungen zu einander angedeutet werden (§. 13 Es wurde ferner schon öfter darauf hingewiesen, dass eine Vergleichu organischer mit unorganischen Verbindungen möglich sei durch Ei führung von Radicalen, die an Stelle von Elementen stehen können. D Aethylverbindungen lassen sich z. B. mit den Kaliumverbindungen ve gleichen: das Chloräthyl, C_2H_5Cl, mit dem Chlorkalium, KCl; der Alk hol, $(C_2H_5)OH$, mit dem Kalihydrat, KOH; der Aether, $(C_2H_5)_2O$, mi dem Kaliumoxyd, K_2O; ferner aber auch der Essigsäure- oder Salpeter säure-Aethyläther, $(C_2H_5)C_2H_3O_2$ oder $(C_2H_5)NO_3$, mit den Kaliumsalzen $KC_2H_3O_2$ oder KNO_3 etc. Die Analogie, welche durch Einführung des Radicals Aethyl in den Formeln dieser Verbindungen sichtbar wird, entspricht vollständig der Analogie in dem chemischen Verhalten. Wie z. B. aus dem Kalihydrat durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, Essigsäure, oder Salpetersäure, die betreffenden Kaliumsalze entstehen, so bilden sich durch Einwirkung derselben Stoffe auf Alkohol unter geeigneten Umständen das Chloräthyl und die Säureäther, und durch Einwirkung von Kalihydrat auf diese Aethylverbindungen kann das Aethyl direct durch Kalium ersetzt werden.

Auch in anorganischen Verbindungen kann man Radicale annehmen, um Analogien mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen hervorzuheben. Schreibt man z. B. die Formel der Salpetersäure $H(NO_3)$, so tritt die Analogie mit der Chlorwasserstoffsäure, HCl, hervor. Das Cl ist durch das Radical (NO_3) ersetzt, während das für die Säuren

charakteristische, durch Metalle vertretbare H unverändert geblieben ist. Die Eigenschaften der Salpetersäure gestatten aber auch, sie mit der Essigsäure zu vergleichen und dies wird ermöglicht, wenn man das Radical Nitroxyl, NO_2, darin annimmt. Die Formel der Salpetersäure wird alsdann $(NO_2)OH$, entsprechend der Formel der Essigsäure, $(C_2H_3O)OH$. In einem Wassermolecül, H_2O, ist ein H durch Nitroxyl statt durch Acetyl vertreten. Die Analogie dieser Formeln ist wieder vollkommen gerechtfertigt durch analoges chemisches Verhalten. Man kennt z. B. das Nitroxylchlorid, NO_2Cl, und das Salpetersäureanhydrid, $(NO_2)_2O$, welche dem Acetylchlorid, $(C_2H_3O)Cl$, und dem Essigsäureanhydrid, $(C_2H_3O)_2O$, entsprechen und sich wie diese durch Einwirkung von Wasser in die Säure umwandeln:



$$(C_2H_3O)Cl + H_2O = (C_2H_3O)OH + HCl;$$
$$(NO_2)Cl + H_2O = (NO_2)OH + HCl;$$
$$(C_2H_3O)_2O + H_2O = 2(C_2H_3O)OH;$$
$$(NO_2)_2O + H_2O = 2(NO_2)OH.$$

Besonders deutlich zeigt sich die Berechtigung und die Nützlichkeit der Zurückführung auf einen gemeinsamen Typus, wie sie durch Annahme von Radicalen ermöglicht wird, innerhalb gewisser enger begrenzter Classen von Verbindungen. z. B. bei den organischen Verbindungen, die zu einer homologen Reihe gerechnet werden. Die sogenannten Fettsäuren, zu denen die Essigsäure gehört, oder die Homologen des Aethylalkohols, lassen sich alle gleichfalls als Substitutionsproducte des Wassers auffassen. Ihre Formeln unterscheiden sich dann nur noch durch die Zusammensetzung der substituirenden Radicale:

Ameisensäure	$(CHO)OH$	Methylalkohol	$(CH_3)OH$
Essigsäure	$(C_2H_3O)OH$	Aethylalkohol	$(C_2H_5)OH$
Propionsäure	$(C_3H_5O)OH$	Propylalkohol	$(C_3H_7)OH$
Buttersäure	$(C_4H_7O)OH$	Butylalkohol	$(C_4H_9)OH$
Valeriansäure	$(C_5H_9O)OH$	Amylalkohol	$(C_5H_{11})OH$
Capronsäure	$(C_6H_{11}O)OH$	Capronalkohol	$(C_6H_{13})OH$
Stearinsäure	$(C_{18}H_{35}O)OH$	Cetylalkohol	$(C_{16}H_{33})OH$
etc.		etc.	

Durch diese Formeln wird nicht nur im Allgemeinen die Verwandtschaft solcher Verbindungen unter einander angedeutet, sondern es wird zugleich auch zum Ausdruck gebracht, in welchen chemischen Eigenschaften sich diese Verwandtschaft äussert. Alle Glieder dieser Reihen zeigen thatsächlich dieselben Beziehungen zu dem Wasser, die für Aethylalkohol und Essigsäure specieller besprochen wurden. Sie entstehen z. B. durch Austausch von einem H gegen die betreffenden Radicale, wenn man die Chlorverbindungen der letzteren auf Wasser einwirken lässt. Sie zeigen ferner alle die Eigenthümlichkeit, dass ein H sich anders verhält als die übrigen. Dasselbe wird leichter durch Metalle oder durch Alkohol- resp. Säureradicale ersetzt, als die übrigen. In den Formeln ist dieses Verhalten durch Absonderung eines H angedeutet. Es ist dies jenes H, welches in dem ursprünglichen Wassermolecül noch nicht durch ein Radical ersetzt ist. Man erkennt, dass die Vorstellung, es seien jene Verbindungen nach dem Typus des Wassers zusammengesetzt und durch Substitution

von einem H durch Alkohol- oder Säureradicale entstanden, in völliger Uebereinstimmung mit den wichtigsten, charakteristischen Eigenschaften der Verbindungen sich befindet.

238. Die gewählten Beispiele lassen erkennen, dass man durch Annahme von Radicalen sehr viele und mannigfaltige Verbindungen, Alkohole und Aether, Säuren, Salze und Säureäther, als Substitutionsproducte des Wassers erscheinen lassen kann, und es ist leicht ersichtlich, dass dieselbe Betrachtungsweise ohne Weiteres noch auf viele andere Verbindungen ausgedehnt werden kann. Allen solchen Verbindungen, die in der That gewisse chemische Eigenschaften, gewisse Bildungs- und Zersetzungsweisen gemeinsam haben, wird dadurch ein gemeinsamer Bauplan zugeschrieben. Die Aehnlichkeit zwischen dem Wasser und den verschiedenartigen Verbindungen, welche durch Einführung von Radicalen als Substitutionsproducte des Wassers aufgefasst werden, ist zwar nicht überall so gross als die Aehnlichkeit z. B. zwischen der Essigsäure und deren Chlorsubstitutionsproduct, der Trichloressigsäure. Allein sie schien doch gross genug, um die Anwendung des von Dumas gebrauchten Ausdruckes auch hier zu rechtfertigen und zu sagen, alle jene Verbindungen seien nach demselben Typus zusammengesetzt wie das Wasser. Der grosse Vortheil, den diese erweiterte Auffassung bot, bestand darin, dass jetzt eine so einfache Verbindung wie das Wasser als Typus für viele complicirtere Verbindungen dienen konnte.

Das Wasser ist nicht die einzige einfache Verbindung, welche als Typus für eine grössere Reihe complicirter zusammengesetzter Verbindungen dienen kann. Bei einer grossen Anzahl von Stickstoffverbindungen wurde man fast noch zwingender zu der Vorstellung gedrängt, sie seien nach dem Typus des Ammoniaks gebaut, oder daraus durch Substitution von Wasserstoff durch Radicale entstanden. Es deuten bei denselben in der Regel nicht nur die Entstehungsweise, sondern auch die Eigenschaften der gebildeten Verbindungen auf die Verwandtschaft mit dem Ammoniak unzweifelhaft hin. Der Wasserstoff des Ammoniaks kann häufig durch dieselben Mittel gegen Radicale ausgetauscht werden, wie der des Wassers. Durch Einwirkung der Chlorverbindungen der Alkoholradicale z. B. entstehen neben HCl die substituirten Ammoniake, das Methylamin, $NH_2(CH_3)$, oder das Dimethylamin und Trimethylamin, $NH(CH_3)_2$ und $N(CH_3)_3$, oder andere, welche Aethyl, Amyl oder auch gleichzeitig mehrere dieser Radicale enthalten. Alle diese Substitutionsproducte zeigen noch die Eigenschaften des Ammoniaks, z. B. die, sich mit Chlorwasserstoff zu salmiakähnlichen Verbindungen vereinigen zu können. In derselben Weise legitimiren sich als Ammoniakderivate z. B. das Acetamid, $NH_2(C_2H_3O)$, mit dem Radical Acetyl, oder das Anilin, $NH_2(C_6H_5)$, mit dem Radical Phenyl an Stelle von H und viele ähnliche Verbindungen, an welche durch die angeführten Beispiele wohl hinreichend erinnert ist. So zahlreich als die Verbindungen, welche sich von dem Typus Wasser ableiten lassen, sind diejenigen nicht, welche zu dem Typus NH_3 gehören. Aber die Zugehörigkeit ist bei letzteren, wie schon bemerkt, viel deutlicher zu erkennen gewesen und darum hat die Entdeckung der Ammoniakderivate auf die Anerkennung der in Rede stehenden theoretischen Anschauungen einen wesentlichen Einfluss gehabt.

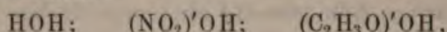
Nachdem das Princip erfasst, war es leicht, noch andere einfache Typen aufzustellen und die Classification der organischen Verbindungen nach Typen noch weiter zu führen. Viele Chlorverbindungen organischer Radicale, z. B. $(C_2H_5)Cl$, liessen sich auf den Typus Chlorwasserstoff, HCl, beziehen und in der gleichen Weise leiteten sich Brom- und Jodverbindungen von den Typen HBr oder HJ ab, durch Austausch des H gegen Radicale. Nun kann man aber die genannten drei typischen Verbindungen selbst auffassen als Substitutionsproducte des Wasserstoffs, in dessen Molecül, HH, ein Atom durch Cl, Br oder J ersetzt ist. Das Wasserstoffmolecül erscheint so als Haupttypus, dem sich in drei Gruppen alle die Verbindungen unterordnen, welche auf die abgeleiteten Typen HCl, HBr und HJ zu beziehen sind. Zu dem Haupttypus Wasserstoff können ausserdem noch zahlreiche andere Verbindungen gerechnet werden, die nicht von jenen abgeleiteten Typen deriviren, z. B. das Sumpfgas als Methylwasserstoff, $(CH_3)H$, aufgefasst, oder das Dimethyl (das anfänglich als das freie Radical Methyl angesehen wurde) $(CH_3)(CH_3)$ u. a. m.

Auch den anderen erwähnten typischen Verbindungen ordnen sich abgeleitete Nebentypen unter und gestatten die Classification nach Typen auszudehnen und zu vereinfachen. Aus dem Wasser, H_2O, entsteht z. B. Schwefelwasserstoff, H_2S, wenn man sich O durch S ersetzt denkt. Von dem Schwefelwasserstoff leitet sich aber eine ganz ähnliche Reihe von Verbindungen ab wie von dem Wasser (vergl. §. 136). Das Wasser kann daher als Haupttypus betrachtet werden, welcher die Substitutionsproducte des Wassers selbst, wie auch die Derivate des abgeleiteten Typus H_2S, umfasst. Ebenso stellen sich neben das Ammoniak der Phosphorwasserstoff, PH_3, oder der Arsenwasserstoff, AsH_3, als Typen für gewisse Verbindungen, die alle in letzter Linie dem Haupttypus NH_3 sich unterordnen lassen.

Man erkennt an diesen Beispielen wohl die Nützlichkeit der Typentheorie, besonders für die Classification der unübersehbaren Menge organischer Verbindungen. Aber mit den bisher besprochenen Mitteln lassen sich noch nicht alle Verbindungen auf einfache Typen zurückführen und die wahre Bedeutung der Typen tritt noch nicht hervor.

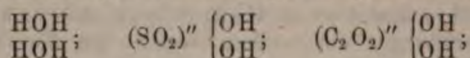
239. Der Anstoss zu dem nächsten wichtigen Schritt in dem Entwickelungsgange kam wieder von den so vielfach bahnbrechenden Untersuchungen über die mehrbasischen Säuren. Wenn man die einbasischen Sauerstoffsäuren, zu denen die Salpetersäure und die homologen Fettsäuren gehören, von dem Typus Wasser, H_2O, ableitet, so erklärt sich die denselben gemeinsame Eigenschaft, dass sich in dem Molecül desselben ein H gegen Metalle austauschen lässt. Diese Eigenschaft kommt demjenigen H zu, welches von der typischen Verbindung noch übrig geblieben ist, während das andere durch ein Säureradical ersetzt wurde. Nun sind in einem Molecül der mehrbasischen Säuren mehrere Wasserstoffatome enthalten, welche sich gegen Metalle austauschen lassen (§. 234). Wenn man hier dieselbe Betrachtungsweise aufrecht halten will, so muss man annehmen, dass dieses Molecül sich von einer Vereinigung mehrerer Wassermolecüle ableiten lasse, in welchen je ein Wasserstoffatom durch ein Säureradical ersetzt worden, während das zweite ersetzbar geblieben

ist, und den *Radicalen mehrbasischer Säuren* muss die Fähigkeit zugeschrieben werden, *gleichzeitig in mehreren Molecülen* H_2O *je ein H vertreten zu können.* Während also die Molecüle der Salpetersäure und der Essigsäure sich aus *einem* Molecül H_2O ableiten nach den Formeln:



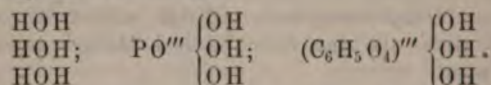
$$HOH; \quad (NO_2)'OH; \quad (C_2H_3O)'OH,$$

müssen *zweibasische* Säuren, wie die Schwefelsäure oder die Oxalsaure, auf *zwei* vereinigte Molecüle H_2O bezogen werden:



$$\begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix}; \quad (SO_2)''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.; \quad (C_2O_2)''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.;$$

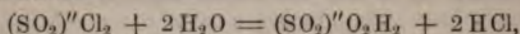
und *dreibasische*, wie die Orthophosphorsäure oder die Citronensäure auf *drei* vereinigte Molecüle H_2O:



$$\begin{matrix}HOH\\HOH\\HOH\end{matrix}; \quad PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.; \quad (C_6H_5O_4)'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right..$$

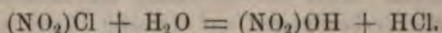
Die zweibasischen Säuren müssen, wie man sich ausdrückte, auf den *verdoppelten Typus* des Wassers, die dreibasischen auf den *dreifachen* Typus bezogen werden.

Diese Auffassung wird durch Beobachtungen derselben Art gerechtfertigt wie diejenige, welche die einbasischen Säuren als Derivate des Wassers erscheinen lässt. Man kennt z. B. von dem in der Schwefelsäure angenommenen Radical SO_2 die Chlorverbindung, das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, welches *zwei* Cl in einem Moleculargewicht enthält und bei der Einwirkung auf *zwei* Moleculargewichte Wasser unter Austritt von 2 HCl Schwefelsäure bildet:



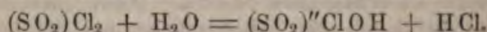
$$(SO_2)''Cl_2 + 2\,H_2O = (SO_2)''O_2H_2 + 2\,HCl,$$

ganz entsprechend der Bildung der einbasischen Salpetersäure aus *einem* Moleculargewicht Wasser:



$$(NO_2)Cl + H_2O = (NO_2)OH + HCl.$$

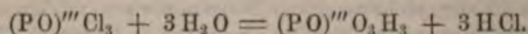
Unter geeigneten Umständen kann man das Sulfurylchlorid auch nur auf *ein* Moleculargewicht Wasser einwirken lassen. Alsdann bildet sich durch denselben Vorgang die sogenannte *Chlorsulfonsäure*, die zwischen dem Chlorid und der Schwefelsäure in der Mitte steht:



$$(SO_2)Cl_2 + H_2O = (SO_2)''ClOH + HCl.$$

Die Chlorsulfonsäure ist eine einbasische Säure, die deutlich den Weg markirt, auf welchem die zweibasische Schwefelsäure aus $2\,H_2O$ entsteht.

Auch die Orthophosphorsäure lässt sich gleicher Weise aus $3\,H_2O$ durch Einwirkung des Chlorids ihres Radicals, $(PO)'''Cl_3$, auf Wasser darstellen:



$$(PO)'''Cl_3 + 3\,H_2O = (PO)'''O_3H_3 + 3\,HCl.$$

Das Radical $(PO)'''$ wird gegen 3 H aus drei verschiedenen Wassermolecülen ausgetauscht, so dass neben Phosphorsäure 3 HCl entsteht.

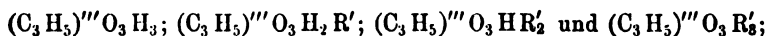
Man nennt ein *Radical*, welches mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig zu ersetzen vermag, *mehrwerthig*. $(NO_2)'$ und $(C_2H_3O)'$ sind

einwerthige, $(SO_2)''$ und $(C_2O_2)''$ zweiwerthige, $(PO)'''$ und $(C_6H_5O_4)'''$ dreiwerthige Radicale. Den Werth eines Radicals pflegt man, wenn es zum besseren Verständniss nöthig scheint, durch eine entsprechende Anzahl von Accenten neben der Formel desselben anzudeuten, in der Art wie es vorstehend geschehen ist.

Die Annahme mehrwerthiger Radicale und mehrfacher Typen blieb nicht auf die mehrbasischen Säuren beschränkt. Bald wurde auch für andere Classen von Verbindungen erkannt, dass sie nur durch Einführung mehrwerthiger Radicale sich auf die gebräuchlichen einfachen Typen beziehen liessen. Die wichtigste Entdeckung in dieser Beziehung war die, dass es alkoholartige Verbindungen giebt, welche zu dem gewöhnlichen Alkohol und seinen Homologen in ganz ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die mehrbasischen zu den einbasischen Säuren. Die gewöhnlichen Alkohole bilden Säureäther, indem das von dem Typus H_2O übrig gebliebene H noch durch ein einwerthiges Säureradical ersetzt wird. Aus Aethylalkohol, $(C_2H_5)OH$, entsteht z. B. $(C_2H_5)O(C_2H_3O)$, Aethylessigsäureäther. In dem Glycerin lernte man nun zunächst einen Stoff kennen, der, in vieler Beziehung den Alkoholen ähnlich, ebenfalls Säureäther bilden kann. In seinem Molecüle können aber drei H durch Säureradicale ersetzt werden. Solche Aether des Glycerins mit den höheren Fettsäuren fanden sich in den natürlichen Fetten. Von der Stearinsäure z. B. lernte man drei Glycerinäther kennen, deren Zusammensetzung, verglichen mit derjenigen des Glycerins, durch die Formeln ausgedrückt werden muss:

Glycerin	$C_3H_8O_3$,
Erster Aether	$C_3H_7(C_{18}H_{35}O)O_3$,
Zweiter Aether	$C_3H_6(C_{18}H_{35}O)_2O_3$,
Dritter Aether	$C_3H_5(C_{18}H_{35}O)_3O_3$.

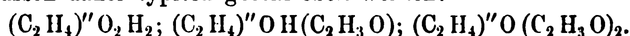
Um diese Verbindungen typisch auffassen zu können, in Uebereinstimmung mit dem gewöhnlichen Alkohol und seinen Säureäthern, musste man in dem Glycerin das dreiwerthige Alkoholradical $(C_3H_5)'''$ annehmen und die Verbindung auf den verdreifachten Wassertypus beziehen. Die Zusammensetzung des Glycerins und seiner Aether wird dann durch die Formeln versinnlicht:



$$(C_3H_5)'''O_3H_3;\ (C_3H_5)'''O_3H_2R';\ (C_3H_5)'''O_3HR'_2 \text{ und } (C_3H_5)'''O_3R'_3;$$

wenn man mit R' ein einwerthiges Säureradical bezeichnet.

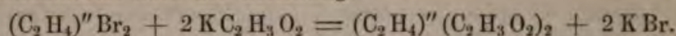
Man nannte das Glycerin einen dreisäurigen Alkohol, weil sich in seinem Molecül drei H durch Säureradicale vertreten lassen, während dies in den gewöhnlichen einsäurigen Alkoholen nur für ein H möglich ist. Die Bemühungen, auch einen zweisäurigen Alkohol, entsprechend den zweibasischen Säuren, darzustellen, führten zur Entdeckung des Glycols $(C_2H_6O_2)$. Dasselbe muss auf den verdoppelten Wassertypus bezogen und darin das zweiwerthige Radical $(C_2H_4)''$ angenommen werden. Seine Formel und diejenigen der beiden Essigsäureäther, die es zu bilden vermag, müssen daher typisch geschrieben werden:



$$(C_2H_4)''O_2H_2;\ (C_2H_4)''OH(C_2H_3O);\ (C_2H_4)''O(C_2H_3O)_2.$$

Dass diese Auffassung die richtige ist, geht wieder aus der Darstellungsweise des Glycols und seiner Aether hervor. Das Glycoldiacetat z. B.

entsteht durch Einwirkung der Bromverbindung des Radicals $(C_2H_4)''$ auf Kaliumacetat nach der Gleichung:



$$(C_2H_4)''Br_2 + 2\,KC_2H_3O_2 = (C_2H_4)''(C_2H_3O_2)_2 + 2\,KBr.$$

Das zweiwerthige Radical (C_2H_4) wird gegen zwei K aus zwei Molecülen Kaliumacetat ausgetauscht und da das Kaliumacetat sich vom einfachen Wassertypus ableitet, so muss der Aether auf den verdoppelten Typus bezogen werden.

240. Die Einführung mehrwerthiger Radicale und mehrfacher Typen gestattet die typische Betrachtungsweise in mannigfacher Anwendung auf viele Verbindungen auszudehnen, auf welche sie sonst nicht anwendbar gewesen wäre. Einige Beispiele mögen dies zeigen. Die sogenannten Polyglycole, dem Glycol ähnliche und aus ihm darstellbare Verbindungen, lassen sich auf ein Vielfaches des Wassertypus beziehen, in welchen mehr als einmal das zweiwerthige Radical $(C_2H_4)''$ eingetreten ist, z. B. Diäthylenglycol, $(C_2H_4)''_2H_2O_3$, abgeleitet von $3\,H_2O$ oder H_6O_3, Triäthylenglycol, $(C_2H_4)''_3H_2O_4$, abgeleitet von $4\,H_2O$ oder H_8O_4. Auch der Ammoniaktypus kann vervielfacht werden, und man kennt ebenfalls Aethylenderivate, die sich auf ein Vielfaches desselben beziehen lassen, z. B. das Aethylendiamin, $(C_2H_4)''H_4N_2$, oder das Diäthylendiamin, $(C_2H_4)''_2H_2N_2$, beide abgeleitet aus $2\,H_3N$ oder H_6N_2. Der Harnstoff lässt sich ebenfalls auf den verdoppelten Ammoniaktypus beziehen, durch Ersetzung von zwei H durch das zweiwerthige Radical $(CO)''$. Seine Formel typisch geschrieben ist $(CO)''H_4N_2$. — Auf den dreifachen Ammoniaktypus ist z. B. das Citramid zurückzuführen, welches das dreiwerthige Radical der Citronensäure, $(C_6H_5O_4)'''$, an Stelle von drei H enthält: $(C_6H_5O_4)H_6N_3$. etc.

Endlich konnte auch der einfachste Typus, der des Wasserstoffs, HH, oder der daraus abgeleitete des Chlorwasserstoffs, vervielfacht werden. Das Sulfurylchlorid, $(SO_2)''Cl_2$, z. B. liess sich beziehen auf den doppelten Typus H_2Cl_2, in welchem zwei H durch das zweiwerthige Radical $(SO_2)''$ ersetzt sind, oder das Phosphorylchlorid, $(PO)'''Cl_3$, auf den dreifachen Typus H_3Cl_3, durch Ersetzung von drei H durch $(PO)'''$.

Eine weitere Ausdehnung erfuhr die Anwendbarkeit der typischen Betrachtungsweise noch durch den Gebrauch sogenannter gemischter Typen. So gut man mehrfache Typen annahm, die aus mehreren gleichartigen einfachen typischen Verbindungen zusammengesetzt waren, ebenso gut durfte man sich mehrere verschiedenartige Typen zu einem mehrfachen Typus combinirt denken. Man kannte wohl Verbindungen, welche eine solche Auffassung nothwendig machten oder erlaubten. Die schon erwähnte Chlorsulfonsäure z. B. enthält noch eines von den beiden Cl des Sulfurylchlorids, welche nach der typischen Auffassung letzterer Verbindung von dem Typus HCl herstammen, ausserdem aber ein H und ein O, welche zum Typus H_2O gehören. Die Sulfonsäure, $(SO)''\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, muss daher auf den Typus $\begin{matrix}HCl\\HOH\end{matrix}$ bezogen werden, der aus den einfachen Typen HCl und H_2O zusammengesetzt ist. Sie entsteht, indem in jedem dieser Typen je ein H durch das zweiwerthige Radical $(SO_2)''$ ersetzt wird. — Die sogenannten Aminsäuren müssen aus ähnlichen Gründen auf einen gemischten Typus bezogen werden, der sich aus den

Typen H_2O und NH_3 zusammensetzt. Wenn z. B. das zweiwerthige Radical der Oxalsäure $(C_2O_2)''$ ein H in dem Typus NH_3 ersetzt, so muss eine Verbindung entstehen, die dem Acetamid ähnlich ist; dasselbe Radical kann aber, als zweiwerthig, gleichzeitig noch ein H in dem Typus H_2O ersetzen, wodurch eine Säure entsteht. Die ganze so entstehende Verbindung, die Oxaminsäure, $(C_2O_2)''\left\{\begin{matrix}H_2N\\HO\end{matrix}\right.$, ist demnach von dem Typus $\begin{matrix}H_3N\\H_2O\end{matrix}$ abzuleiten und hat dem entsprechend gleichzeitig die Eigenschaften einer Säure und eines Amids (d. h. eines ammoniakähnlichen Körpers).

Ein mehrwerthiges Radical muss übrigens nicht immer in mehreren Typen gleichzeitig Wasserstoff ersetzen. Es ersetzt nur immer so viele H, als seinem Werthe entspricht, aber es kann diese alle auch in einem und demselben typischen Molecül ersetzen. Die zweiwerthigen Radicale $(SO_2)''$ und $(C_2H_4)''$ z. B. können in einem H_2O beide H ersetzen. Es entstehen so das Schwefelsäureanhydrid, $(SO_2)''O$, und das Aethylenoxyd, $(C_2H_4)''O$, der Aether des Glycols. Diese Verbindungen enthalten das Radical der Säure oder des Alkohols nur einmal, während in den entsprechenden Verbindungen der einbasischen Salpetersäure oder des gewöhnlichen Alkohols deren Radical zweimal enthalten ist: Salpetersäureanhydrid, $\begin{matrix}(NO_2)'\\(NO_2)'\end{matrix}O$; Aethyläther, $\begin{matrix}(C_2H_5)'\\(C_2H_5)'\end{matrix}O$. Die Annahme der zweiwerthigen Radicale, welche gleichzeitig zwei H ersetzen können, erklärt den Unterschied vollständig und gestattet alle diese analogen Verbindungen auf denselben Typus H_2O zurückzuführen. — Ein dreiwerthiges Radical, wie das der Phosphorsäure, $(PO)'''$, kann durch Eintritt in den mehrfachen Typus H_2O mannigfaltigere Verbindungen bilden. Die Metaphosphorsäure, PO_3H, leitet sich von dem Typus H_4O_2 ab durch Eintritt von einem $(PO)'''$: $(PO)'''HO_2$, die Orthophosphorsäure, PO_4H_3, von dem dreifachen Typus H_6O_3: $(PO)'''H_3O_3$, und die Pyrophosphorsäure, $P_2H_4O_7$, von dem fünffachen Typus $H_{10}O_5$ durch Eintritt von $2(PO)'''$: $(PO)_2'''H_4O_5$.

241. Die angeführten Beispiele genügen, um zu zeigen, wie mit Hülfe ein- und mehrwerthiger Radicale complicirte Verbindungen aus einfachen typischen Verbindungen sich ableiten lassen. Wir wissen aber, dass die zusammengesetzten Radicale in gewissem Sinne die Rolle von Elementen spielen; sie treten an Stelle von H in die Typen ein, sie verbinden sich mit Elementen und können durch diese in ihren Verbindungen ersetzt werden. Die anorganischen Verbindungen lassen sich in den meisten Fällen nur so mit den organischen vergleichen, dass man an die Stelle zusammengesetzter Radicale wieder Elemente gesetzt denkt. Die Ausdehnung der typischen Betrachtungsweise auf anorganische Verbindungen erfordert daher umgekehrt, dass man auch die Elemente wie Radicale in die Typen einführe. Der Radicalbegriff, der ursprünglich in der anorganischen Chemie durch Lavoisier geschaffen und auf Elemente angewendet, und danach in der organischen Chemie auf zusammengesetzte Bestandtheile übertragen worden war, kehrt jetzt geklärt und bereichert zurück, und weckt die äusserst wichtige Erkenntniss, dass

auch die Elemente in ein- und mehrwerthige zu unterscheiden sind, in demselben Sinne wie die Radicale.

Man kennt in der That vielfach anorganische Verbindungen, welche sich auf die bisher gebrauchten einfachen Typen nur zurückführen lassen, wenn man darin mehrwerthige Elemente annimmt, welche wie die mehrwerthigen Radicale gleichzeitig mehrere H in den Typen vertreten können. Das Kalihydrat, KHO, und die Kaliumsalze, z. B. das Kaliumnitrat, $\begin{matrix}K\\(NO_2)\end{matrix}O$, sind leicht auf den einfachen Wassertypus zu beziehen, ebenso das Chlorkalium, KCl, auf den Typus HCl. Das Kalium verhält sich wie ein einwerthiges Radical. Aber das Zinkoxydhydrat, ZnH_2O_2, oder das Zinkchlorid, $ZnCl_2$, müssen auf verdoppelte Typen bezogen werden. Denn das erstere enthält noch zwei H, die sich durch Säureradicale ersetzen lassen; es muss aus H_4O_2 entstanden gedacht werden, durch Austausch von zwei H gegen Zn. Das Chlorid enthält zwei Cl; es muss daher auf den Typus H_2Cl_2 bezogen werden, in welchem ebenfalls H_2 durch Zn ersetzt ist. Das Zink, Zn'', verhält sich demnach wie ein zweiwerthiges Radical. — Gleicherweise folgt aus der Formel des Eisenoxydhydrates, FeH_3O_3, oder des Wismuthoxydhydrates, BiH_3O_3, und aus den Formeln der entsprechenden Salze, sowie aus den Formeln der Chloride, $FeCl_3$ und $BiCl_3$, dass Fe''' und Bi''' als dreiwerthige Radicale wirken können, indem sie in die verdreifachten Typen H_6O_3 oder H_3Cl_3 an Stelle von drei H eintreten.

In den anorganischen Säuren sind in der Regel auch zusammengesetzte Radicale anzunehmen, wie an mehrfachen Beispielen bereits gezeigt wurde; aber in der dreibasischen Borsäure ist das Element Bo''' als dreiwerthiges Radical enthalten. Man findet bei der Borsäure genau dieselben Verhältnisse wieder wie bei der Phosphorsäure, wenn man in letzterer das Radical (PO)''' durch Bo''' ersetzt denkt. Das Borchlorid, $Bo'''Cl_3$, entspricht dem Phosphorylchlorid, $(PO)'''Cl_3$; beide sind auf den dreifachen HCl-Typus zu beziehen. Durch Einwirkung des Chlorids auf Wasser entsteht die dreibasische Borsäure, $Bo'''O_3H_3$, entsprechend der Orthophosphorsäure, $(PO)'''O_3H_3$, abgeleitet vom dreifachen H_2O-Typus. Der Metaphosphorsäure entspricht die vom doppelten H_2O-Typus abgeleitete Metaborsäure, $Bo'''O_2H$, und die Pyroborsäure kann gleichfalls der Pyrophosphorsäure analog auf den fünffachen H_2O-Typus zurückgeführt werden, $Bo_2'''O_5H_4$.

Alle die Unterschiede zwischen einwerthigen und mehrwerthigen Radicalen und alle die Verbindungsformen, welche die letzteren erzeugen können, finden sich bei den Elementen wieder. Die Annahme mehrwerthiger Elemente ist daher ebenso nothwendig und nützlich, wie die Annahme mehrwerthiger Radicale. Sie gestattet sämmtliche anorganische Verbindungen, soweit man dieselben überhaupt hinreichend kennt, der typischen Betrachtungsweise zu unterwerfen. Zugleich aber, und das ist für die Entwickelung der theoretischen Ansichten das Wichtigere, gestattet sie die typische Auffassung noch weiter zu vereinfachen.

Wir haben schon das Zinkchlorid auf den doppelten Typus HCl, das Borchlorid auf den dreifachen Typus HCl bezogen. Denkt man sich nun in ähnlicher Weise den Wasserstofftypus HH, von welchem der Typus HCl

abgeleitet ist, verdoppelt oder verdreifacht und darin durch irgend welche zwei- oder dreiwerthige Elemente R″ oder R‴ zwei resp. drei H vertreten, so erhält man Verbindungen von der Form $R''H_2$ und $R'''H_3$, d. h. Verbindungen, welche den als Typen benutzten H_2O und H_2S oder NH_3 und AsH_3 u. s. w. völlig analog zusammengesetzt sind. Wenn man daher z. B. O und S als zweiwerthige, N und As als dreiwerthige Elemente ansieht, so lassen sich die einfachen typischen Verbindungen H_2O, H_2S, NH_3, AsH_3 etc. selbst auf den vervielfachten Wasserstofftypus, den einfachsten von allen, zurückführen.

Wie gross der chemische Werth eines Elementes anzunehmen ist, um diese Zurückführung zu gestatten, bestimmt sich einfach durch die Zahl der im Melecül noch vorhandenen Atome Wasserstoff; denn ebenso gross als diese war die Zahl der typischen Wasserstoffmolecüle, und ebenso viele Wasserstoffatome sind durch das mehrwerthige Element vertreten zu denken. Wenn wir also früher schon den chemischen Werth eines Elementes durch die Zusammensetzung seiner binären Wasserstoffverbindungen maassen (§. 205), so war dies ganz in Uebereinstimmung mit der Bedeutung des Begriffs, die sich nach der vorangehenden Schilderung an den zusammengesetzten Radicalen entwickelt hat und auf die Elemente übertragen worden ist.

242. Mit der Zurückführung aller Typen auf den einzigen Wasserstofftypus hatte die Typentheorie ihre Aufgabe erfüllt und zugleich war sie entbehrlich geworden. Denn der Gedanke war blossgelegt, aus welchem sich eine neue, unsere heutige, Auffassung entwickeln sollte. Ausgehend von der denkbar einfachsten Form einer chemischen Verbindung, wie sie durch die Molecularformel des freien Wasserstoffs H_2 dargestellt wird, construirte sich jene Theorie einfache Typen, indem sie diese einfachste Form vervielfachte und an Stelle von einer Anzahl H mehrwerthige Elemente setzte. Die einfachen Typen selbst konnten wieder vervielfacht und combinirt werden und aus den typischen Verbindungen konnte durch Austausch von ein- oder mehrwerthigen Elementen oder zusammengesetzten Radicalen gegen eine entsprechende Anzahl H eine typische Formel für jede chemische Verbindung abgeleitet werden, deren chemisches Verhalten hinreichend bekannt war. Es war somit ein vollständiges System aufgebaut, in welches die chemischen Verbindungen nach ihren wichtigsten Analogien und genetischen Beziehungen sich einordnen liessen. Zum Zwecke der Systematik allein brauchte nun dieser Aufbau complicirter Verbindungen aus einfacheren und einfachsten nichts mehr zu sein als ein Schema, welches mit den beobachteten Thatsachen hinlänglich in Uebereinstimmung sich befindet. Allein der Typus, auf welchen sich eine Verbindung beziehen lässt, sollte ursprünglich den Bauplan andeuten, nach welchem die Molecüle der Verbindung aus den Atomen zusammengesetzt ist, und wenn man berücksichtigt, dass die chemischen Formeln Moleculargewichte darstellen, so erkennt man in der That, dass die typische Schreibweise dieser Formeln eine solche tiefere Bedeutung haben kann.

Die Formel des Wassers H_2O stellt ein Moleculargewicht dar, wie wir übereinstimmend aus der Dampfdichte und aus dem chemischen Ver-

halten schliessen dürfen. In dem Wassermolecül müssen wir uns daher ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff verbunden denken. Wenn sich nun eine Verbindung nach ihrem chemischen Verhalten und ihrem Moleculargewicht auf den einfachen Wassertypus beziehen lässt, so müssen wir uns auch deren Molecül dem Wassermolecül ähnlich gebaut denken. Aus je einem Wassermolecül entsteht ein Molecül der Verbindung, indem an Stelle von einem oder von beiden Wasserstoffatomen andere chemisch gleichwerthige Atome oder Atomgruppen (Radicale) treten. Die Anzahl der gebildeten Molecüle bleibt nach dieser Substitution ebenso gross wie vorher die Anzahl der Wassermolecüle. Bei flüchtigen Verbindungen lässt sich dies mit Sicherheit constatiren dadurch, dass die Gewichtsmengen, welche die abgeleiteten Formeln repräsentiren, im Gaszustande unter gleichen Umständen den gleichen Raum erfüllen, wie ein Moleculargewicht Wasser. Dieser Bedingung genügen z. B. die Formeln $(C_2H_5)'OH$ für den Alkohol, $(C_2H_5)O(C_2H_3O)'$ für den Essigsäureäthyläther, $(C_2H_5)_2O$ für den gewöhnlichen Aethyläther und $(C_2H_4)O$ für das Aethylenoxyd (Glycoläther). Das Alkoholmolecül darf daher wirklich aus dem ursprünglichen Wassermolecül entstanden gedacht werden, indem ein Wasserstoffatom durch die Atomgruppe (C_2H_5) ersetzt wurde; der Aethyläther, indem beide H durch dieselbe Atomgruppe, der Aethylessigsäureäther, indem jedes H durch eine andere Atomgruppe vertreten wurde; und das Aethylenoxyd endlich, indem für die zwei Wasserstoffatome eine einzige zweiwerthige Atomgruppe substituirt wurde.

Was bedeutet es nun von diesem Standpunkte aus, wenn eine Verbindung von einem Vielfachen des Wassertypus sich ableitet? Die Molecularformel einer solchen Verbindung entsteht, indem an Stelle von mehreren H in der vervielfachten Molecularformel des Wassers ein mehrwerthiges Radical oder Element eintritt. Das heisst in die Sprache der atomischen Hypothese übersetzt nichts Anderes, als dass eine Atomgruppe oder ein Atom, welches mehrere Wasserstoffatome zu ersetzen vermag, an die Stelle von solchen Wasserstoffatomen tritt, die nicht einem und demselben, sondern mehreren verschiedenen Wassermolecülen angehören, und dass dadurch die Molecüle zu einem einzigen Molecül der neuen Verbindung vereinigt werden.

Die Formel des Glycols z. B., $(C_2H_4)''H_2O_2$, die sich von dem doppelten Wassertypus H_4O_2 ableitet, stellt ein Moleculargewicht dar; sie repräsentirt eine Gewichtsmenge, welche im Dampfzustande ein Normalvolum annimmt, während die typische Formel H_4O_2 zwei Normalvolumen entspricht. Aus zwei Wassermolecülen entsteht demnach ein Molecül Glycol, indem die Atomgruppe $(C_2H_4)''$ in jedem der beiden Wassermolecüle je ein Wasserstoffatom ersetzt und sie dadurch zu einem Molecül vereinigt. — Die Formel der Borsäure, $B'''H_3O_3$, wurde von dem dreifachen Typus H_6O_3 abgeleitet. Die Borsäure ist für sich nicht unzersetzt flüchtig, und es können Zweifel bleiben, ob jene Formel ihr Moleculargewicht darstellt. Man kann daher nicht unmittelbar constatiren, ob wirklich jenen Formeln gemäss aus drei Normalvolumen Wasserdampf durch Eintritt von B''' an Stelle von drei H nur ein Normalvolum Borsäuredampf entsteht. Aber von dem Borsäureäthyläther ist die Dampfdichte bekannt. Sie bestätigt, dass dessen Moleculargewicht durch die Formel $B'''O_3(C_2H_5)_3$ dargestellt wird, die sich ebenfalls von dem dreifachen Wassertypus ab-

leitet, in welchem drei H, in jedem H_2O eines, durch das dreiwerthige Bor, die drei übrigen durch drei einwerthige Radicale $(C_2H_5)'$ ersetzt sind. Durch den Eintritt der Aethylgruppe in die Wassermolecüle bleibt die Raumerfüllung unverändert, indem aus jedem Wassermolecül ein Alkoholmolecül entsteht; durch den Eintritt des Boratoms aber werden drei Molecüle Alkohol zu einem Molecül Borsäureäther vereinigt. In diesem Falle tritt die Ursache der Vereinigung noch klarer hervor als in dem vorhergehenden Beispiele. Dort wurde sie durch die zusammengesetzte Atomgruppe (C_2H_4) bewirkt, bei welcher selbst die Frage noch offen bleibt, wie sie zusammengehalten ist. Wenn aber das untheilbare Boratom gleichzeitig in drei verschiedenen Alkoholmolecülen je ein Atom Wasserstoff ersetzt, so ist nichts Anderes möglich, als dass diese drei vorher getrennten Molecüle in ein Einziges verschmelzen. Das Boratom muss sie zusammenhalten.

Wenn man sich an einfachere Verbindungen wendet, so erkennt man leicht, wie dieselbe Vorstellung sich noch etwas anders ausdrücken lässt. Wir haben das Borchlorid, BCl_3, von dem dreifachen Typus H_3Cl_3 abgeleitet, d. h. wir stellen uns vor, dass in Uebereinstimmung mit der Dampfdichte drei Molecüle HCl, durch Eintritt von einem Atom Bor an Stelle der drei Wasserstoffatome, zu einem Molecül vereinigt werden. Damit ist an sich nichts Anderes gesagt, als dass ein Atom Bor sich mit drei Atomen Chlor verbindet. Die typische Auffassung, wonach jedes dieser Chloratome vorher einem besonderen Molecül Chlorwasserstoff angehörte, führt aber deutlich vor Augen, dass das Boratom die alleinige Ursache des molecularen Zusammenhaltes sei. Mit Wasserstoff verbunden, gehören die drei Chloratome drei verschiedenen Molecülen an. Wenn sie aber durch die chemische Anziehung alle drei mit demselben Boratom verknüpft sind, so werden sie in einem Molecül festgehalten, auch wenn sie unter einander so wenig im Zusammenhange stehen, als ob sie noch immer drei verschiedenen Molecülen Chlorwasserstoff angehörten.

Zu ganz derselben Vorstellung führt die Ableitung der einfachen typischen Verbindungen von dem einfachsten Typus H_2. Wenn wir sagen, das Molecül des Wassers oder des Schwefelwasserstoffs sei auf den doppelten Wasserstofftypus durch Eintritt des zweiwerthigen Sauerstoffs oder Schwefels zurückzuführen, das Molecül des Ammoniaks oder des Arsenwasserstoffs auf den dreifachen Wasserstofftypus durch Eintritt des dreiwerthigen Stickstoffs oder Arsens, so ist damit ausgedrückt, dass die Atome des Sauerstoffs und des Schwefels mit zwei Atomen Wasserstoff, die Atome des Stickstoffs und Arsens mit drei Atomen Wasserstoff sich verbunden haben, und dass der Zusammenhalt der Molecüle allein durch die Verbindung des Wasserstoffs mit den mehrwerthigen Elementen bedingt wird, während die einzelnen Wasserstoffatome eines Molecüls völlig unabhängig von einander sein können, als ob sie getrennten Wasserstoffmolecülen angehörten. Wenn nun in dem Molecül einer solchen einfachen typischen Verbindung ein Theil der Wasserstoffatome durch andere einfache oder zusammengesetzte Bestandtheile ersetzt wird, so hält das Molecül immer noch durch dieselbe Ursache zusammen wie vorher, nämlich durch das mehrwerthige Elementaratom, mit welchem die neuen Bestandtheile jetzt an Stelle von Wasserstoff verbunden

sind, völlig unabhängig von den Beziehungen dieser Bestandtheile unter einander.

Das ist die Vorstellung, welche in der Typentheorie verborgen lag und mit ihr heranreifte. Die Typen sind die einfachsten Verbindungsformen der Elemente, die durch den chemischen Werth der letzteren bestimmt werden. Zu demselben Typus zählen alle solche Verbindungen, deren Bestandtheile durch dasselbe mehrwerthige Element zusammengehalten werden. Alle Verbindungen z. B., die sich auf den Typus H_2O beziehen lassen, sind in dem Zusammenhalt ihres Molecüls auf die Zweiwerthigkeit des untheilbaren Sauerstoffatoms angewiesen, während der Zusammenhalt der Molecüle solcher Verbindungen, die zum Ammoniaktypus gehören, durch das dreiwerthige Stickstoffatom bedingt ist. Eine andere Beziehung der Bestandtheile, welche mit Sauerstoff oder Stickstoff verbunden sind, ist für den Zusammenhalt des Molecüls nicht nothwendig.

Man hat selbstverständlich diese Vorstellung von dem Zusammenhalt einer chemischen Verbindung, zur Zeit als sie zuerst aufgestellt wurde und noch nicht an vielen daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen geprüft und bestätigt war, durch einzelne besonders deutlich für dieselbe sprechende Thatsachen zu stützen gesucht. Von diesen historischen Beispielen möge ein besonders lehrreiches hier schon angeführt werden. Es geht aus obigen Betrachtungen hervor, dass das Chlor als einwerthiges Element fungirt. Durch Cl kann nur ein H vertreten werden. Sauerstoff und Schwefel dagegen können zweiwerthig wirken. Sie vermögen zwei H gleichzeitig zu ersetzen und, wenn dies in vorher getrennten Molecülen geschieht, diese zu einem Molecül zu vereinigen. So ist z. B. nach der entwickelten Ansicht in dem Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, zweimal das Radical Acetyl, (C_2H_3O), mit einem O verbunden. Man kennt nun in dem Schwefelphosphor ein Mittel, dieses O aus jener Verbindung herauszunehmen und durch S zu ersetzen. Man erhält so Acetylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$, in welchem jetzt der ebenfalls zweiwerthige Schwefel statt des Sauerstoffs den Zusammenhalt der beiden Radicale vermittelt. Ganz ähnlich wirkt aber auch Chlorphosphor auf jene Verbindung ein, indem Chlor gegen Sauerstoff ausgetauscht wird und zwar in äquivalenten Mengen, ein O gegen zwei Cl. Es würde dadurch, der Formel nach, die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}Cl_2$ entstehen. Die beiden Radicale sind jetzt jedoch an Cl gebunden, statt an Sauerstoff, und zwar an zwei verschiedene Chloratome. Darum zerfällt die Verbindung und es bilden sich aus den Bestandtheilen je eines Molecüls Essigsäureanhydrid zwei Molecüle Acetylchlorid, C_2H_3OCl, die jedes nur einmal das Radical Acetyl enthalten. Damit ist der Beweis geliefert, dass die beiden Radicale unter einander wirklich nicht in directer Verbindung standen, sondern nur durch Vermittelung der zweiwerthigen Elemente zugleich in demselben Molecüle festgehalten wurden. — Ganz denselben Schluss könnte man übrigens schon an der typischen Verbindung, an dem Wasser selbst, bestätigen. Verdrängt man darin den Sauerstoff durch Chlor, was unter geeigneten Bedingungen leicht und direct geschehen kann, so entstehen aus je einem Molecül H_2O zwei

Molecüle HCl, weil die beiden H in dem Wassermolecül nicht direct, sondern nur durch Vermittelung von O verbunden sind, und weil das einwerthige Chlor den zweiwerthigen Sauerstoff in dieser Beziehung nicht zu ersetzen vermag.

243. Durch die dargelegte Erkenntniss, welche Bedeutung der Typentheorie zukomme, war eine ganz neue Vorstellung über das Wesen der chemischen Verbindungen angebahnt. Bevor diese jedoch im Einzelnen näher besprochen werden kann, muss die historische Entwickelung noch einen Schritt weiter verfolgt werden. Durch die Ableitung complicirterer Verbindungen von einfachen Typen wird allerdings der Zusammenhalt der Molecüle auf eine Eigenschaft einzelner darin enthaltener Elemente, auf deren chemischen Werth, als Ursache zurückgeführt. Allein zu dieser Ableitung mussten häufig zusammengesetzte Radicale an Stelle von Elementen in die Typen eingeführt werden und es fragt sich, ob auch der Zusammenhalt dieser Radicale durch den chemischen Werth der Elemente erklärt werden könne. Wie dies möglich ist, lässt sich an einigen der benutzten Beispiele schon erkennen. Die Borsäure z. B. wurde abgeleitet vom Typus $3 H_2O$, indem man sich je ein H in jedem H_2O durch Bo substituirt dachte. Das Bor wirkt als dreiwerthiges Element. Die Metaborsäure dagegen leitet sich von dem verdoppelten Wassertypus ab, indem das dreiwerthige Bor in einem H_2O beide H, und in einem zweiten H_2O noch ein H ersetzt. Das heisst mit anderen Worten: das Bor verbindet sich an Stelle von zwei H mit einem O, die Verbindung BO tritt dann wie ein einwerthiges Radical in ein H_2O ein und bildet eine einbasische Säure.

In der Orthophosphorsäure sehen wir nun ein Radical $(PO)'''$, welches dem Radical der Metaborsäure, $(BO)'$, analog zusammengesetzt ist. Dasselbe ist noch dreiwerthig, es kann aber ganz ähnlich wie das Bor ein einwerthiges Radical bilden, indem es in einem H_2O beide H vertritt, d. h. sich mit einem O verbindet. Dieses einwerthige Radical kann man sich in der Metaphosphorsäure, $(PO_2)'OH$, enthalten denken. Es hindert aber nichts anzunehmen, dass auch das erste O in dem Radical $(PO)'''$ aus einem Wassermolecül stamme, in welchem die beiden H durch Phosphor ersetzt sind. Man muss nur bei dieser Auffassung das Phosphoratom fünfwerthig nehmen, weil dasselbe im Ganzen fünf H in verschiedenen Molecülen H_2O ersetzen kann. Der Zusammenhalt und der chemische Werth der Radicale $(PO)'''$ und $(PO_2)'$, sowie der Säuren $(PO)'''O_3H_3$ und $(PO_2)'OH$ sind dadurch erklärt.

Die erläuterte Vorstellung lässt sich auf alle sauerstoffhaltigen Radicale der anorganischen Chemie leicht übertragen, wie noch ausführlich zu erörtern sein wird (§. 324 ff.). Die angeführten Beispiele sollen nur den Weg zeigen, wie die Radicale aus der Sonderstellung herausgeführt werden können, welche dieselben zeitweilig einzunehmen schienen.

Man kann jedes Elementaratom in dem Molecül einer Verbindung, auch innerhalb eines Radicals, als Rest einer typischen Verbindung ansehen, aus welcher die Verbindung durch Substitution entstanden ist, und als Radical kann jede Atomgruppe fungiren, deren Verbindungsfähigkeit noch nicht durch den Zusammenhang ihrer eigenen Theile erschöpft oder gesättigt ist. Der chemische

Werth des Radicals ist der Rest des chemischen Werthes der verbundenen Elementaratome, soweit derselbe für den Zusammenhalt des Radicals noch nicht verbraucht ist.

Man kann sich z. B. das Wassermolecül aus H und aus dem Radical (OH) zusammengesetzt denken, welches als Rest des Typus H_2O bleibt, wenn nur ein H substituirt wird; und alle Verbindungen, welche vorher vom Wassertypus durch Substitution eines Wasserstoffatoms sich ableiten, kann man ebenso gut aus einer anderen einfacheren Verbindung entstanden denken durch Eintritt jenes Radicals OH. Die Phosphorsäure z. B., wie wir deren Zusammenhalt oben aufgefasst, könnte von dem Phosphorpentachlorid, PCl_5, abgeleitet werden, in welchem zwei Cl durch ein zweiwerthiges O und drei weitere Cl durch je einmal das Radical $(OH)'$ ersetzt werden.

In gleicher Weise lässt sich NH_2 als einwerthiges Radical ansehen und alle ammoniakähnlichen Verbindungen, die vorher als Substitutionsproducte von NH_3 erschienen, als Verbindungen des Radicals NH_2, welches substituirend in bestimmte andere Verbindungen eingetreten ist, z. B. das Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$, als Derivat des Aethans, $C_2H_6 : C_2H_5(NH_2)$.

244. Die Erkenntniss, dass man eine und dieselbe Verbindung von verschiedenen Typen ableiten und diejenigen Bestandtheile als Radical betrachten könne, welche vorher als Rest der typischen Verbindung erschienen, hat den letzten Schritt von der Typentheorie zur heutigen Auffassung wesentlich erleichtert.

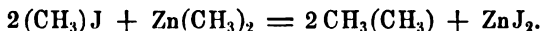
Dieser Schritt betraf nämlich die Erklärung des Zusammenhaltes der kohlenstoffhaltigen Radicale der organischen Chemie. Diese fanden sich in viel grösserer Mannigfaltigkeit und in der Regel viel complicirter aus einer grösseren Anzahl von Atomen zusammengesetzt, als die anorganischen Radicale. Es war daher bei ihnen viel schwieriger, den Zusammenhang der Atome zu enträthseln. Wie derselbe im Einzelnen zu Stande kommt, weiss man heute noch für sehr viele organische Verbindungen mit grösserem Moleculargewichte nicht. Aber man hat doch mit Sicherheit erkannt, dass der Zusammenhalt aller Kohlenstoffverbindungen durch den chemischen Werth des Kohlenstoffs und der übrigen darin enthaltenen Elemente auf dieselbe Art sich erklären lässt, die an einfacheren anorganischen Verbindungen erläutert wurde. Bei den einfachsten Kohlenstoffverbindungen, welche nur ein Atom Kohlenstoff im Molecül enthalten, ist dies leicht einzusehen. Wir betrachteten z. B. früher den Methylalkohol, $(CH_3)OH$, oder das Methylamin, $(CH_3)NH_2$, als Substitutionsproducte des Wassers oder des Ammoniaks, in welche das Radical CH_3 eingetreten. Man kann aber nach dem oben Gesagten ebenso gut beide Verbindungen als Substitutionsproducte von CH_4, in welchem H durch (OH) oder (NH_2) ersetzt sind, betrachten: $CH_3(OH)$, $CH_3(NH_2)$. Im Wesentlichen sagt die eine Auffassung ganz dasselbe aus, wie die andere, dass nämlich ein Theil des Wasserstoffs der angeführten Verbindungen mit Kohlenstoff verbunden sei wie im Sumpfgas, und ein anderer Theil mit Sauerstoff wie im Wasser, oder mit Stickstoff wie im Ammoniak, und dass der Zusammenhalt durch die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff oder Stickstoff hergestellt sei.

Die letztere Betrachtung, die vom Sumpfgas ausgeht, stellt aber die Bedeutung des Kohlenstoffs als vierwerthiges Element in

den Vordergrund und die weitere Untersuchung ergiebt nun, dass der Kohlenstoff in allen seinen einfachen Verbindungen als vierwerthig anzusehen ist. Als Beispiele seien erwähnt: die Ameisensäure, $CHO(OH)$, worin das Kohlenstoffatom einmal das einwerthige Radical (OH), ferner ein zweiwerthiges O und endlich ein H zusammenhält, oder das Kohlendioxyd, CO_2, worin zwei zweiwerthige O von einem C zusammengehalten werden, oder endlich der Harnstoff, der als Derivat von CH_4 erscheint, wenn man zwei H durch O und zwei weitere H durch zweimal NH_2 ersetzt denkt: $CO(NH_2)_2$ etc.

Wenn aber einmal erkannt ist, dass die einfachsten Kohlenstoffverbindungen sich von dem Sumpfgas, CH_4, als Typus ableiten lassen, liegt es nicht mehr fern, kohlenstoffreichere Verbindungen auf denselben Typus zu beziehen. Muss doch die Thatsache, dass in der Natur die organischen Verbindungen aus der Kohlensäure entstehen, auf den Gedanken führen, die complicirteren Kohlenstoffverbindungen aus den einfacheren abzuleiten. Der Weg hierzu liegt offen. Denkt man sich in dem Sumpfgas, CH_4, ein H durch das kohlenstoffhaltige Radical CH_3 ersetzt, so entsteht ein Molecül mit zwei Atomen Kohlenstoff, das Aethan, C_2H_6, und daraus kann wie aus CH_4 eine Reihe von Verbindungen abgeleitet werden, z. B. durch Vertauschung von H gegen OH oder NH_2 der Aethylalkohol, $C_2H_5(OH)$, oder das Aethylamin, $C_2H_5(NH_2)$, durch weitere Vertauschung von zwei H gegen O die Essigsäure, $C_2H_3O(OH)$, oder das Acetamid, $C_2H_3O(NH_2)$ etc. — Die Substitution von CH_3 für H kann man aber wiederholen. Man kommt dadurch der Reihe nach zu den Kohlenwasserstoffen, $C_2H_5(CH_3)$ oder C_3H_8, $C_3H_7(CH_3)$ oder C_4H_{10} etc., und zu den zugehörigen Alkoholen, Säuren, Amiden u. s. w. Kurz man kommt zu all den Gliedern der homologen Reihen, die sich jeweils in ihrer Molecularformel um CH_2 unterscheiden, genau so wie es sein muss, wenn jedes folgende Glied aus dem vorhergehenden entsteht, indem H gegen CH_3 vertauscht wird.

Diese Vorstellung von dem Zusammenhange der Atome in den Kohlenstoffverbindungen wird im folgenden Capitel eingehend zu besprechen sein. Hier ist nur das noch zu erwähnen, dass man kohlenstoffreichere Verbindungen aus kohlenstoffärmeren auf dem angedeuteten Wege durch Substitution praktisch darstellen kann. Substituirt man in dem Sumpfgas zunächst ein H durch J, so entsteht das Jodmethyl, CH_3J, und aus diesem durch Einwirkung von Zink das Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$. Das letztere enthält zweimal das Radical CH_3 durch das zweiwerthige Zn zusammengehalten. Durch Einwirkung von Wasser entsteht daraus neben Zinkoxydhydrat wieder Sumpfgas, CH_4, und zwar zwei Molecüle, woran man erkennen kann, dass in dem Zinkmethyl die beiden Radicale CH_3 noch nicht unter sich zusammenhängen. Lässt man nun jene beiden Methylverbindungen auf einander einwirken, so findet Austausch statt von J gegen CH_3 nach der Gleichung:



$$2(CH_3)J + Zn(CH_3)_2 = 2CH_3(CH_3) + ZnJ_2.$$

Es entstehen neben einem Molecül Zinkjodid zwei Molecüle eines Kohlenwasserstoffs von der Molecularformel C_2H_6 (Dimethyl oder Aethan), der nach der beschriebenen Bildungsweise nichts Anderes ist als Sumpfgas, in welchem ein H durch CH_3 ersetzt ist. Der Versuch, Zink auf Jod-

methyl einwirken zu lassen, wurde ursprünglich angestellt, um das Radical Methyl zu isoliren. Indem das gebildete Zinkmethyl auf überschüssiges Jodmethyl einwirkte im Sinne obiger Gleichung, erhielt man in der That eine Verbindung von der procentischen Zusammensetzung des Methyls. Allein nach ihrer Dampfdichte enthielt deren Molecularformel zweimal das Radical Methyl; es war eine Verbindung dieses Radicals mit sich selbst. Etwaige Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung wurden dadurch beseitigt, dass man Zink auf Gemische der Jodüre verschiedener Alkoholradicale einwirken liess, z. B. auf Jodmethyl und Jodäthyl. Es entstanden dann Kohlenwasserstoffe, die nach ihrer Zusammensetzung allein schon sich als Verbindungen der beiden angewandten Radicale auswiesen, weil ihr Kohlenstoffgehalt in der Mitte lag zwischen dem der Radicale, z. B. das Aethylmethyl, $(C_2H_5)(CH_3)$. Die Alkoholradicale, die für Wasserstoff substituirt werden können, verhalten sich demnach auch wie die Wasserstoffatome, wenn man sie zu isoliren versucht. Sie verbinden sich paarweise mit sich selbst (§. 236).

245. Hiermit ist nun aber ein Punkt berührt, welcher längere Zeit der Anerkennung unserer heutigen Ansichten über den Zusammenhalt chemischer Verbindungen Schwierigkeiten bereitete. In dem Sumpfgas, CH_4, sind die vier Wasserstoffatome in directer Verbindung mit dem vierwerthigen Kohlenstoffatom und werden durch dessen Vermittelung zusammengehalten. In dem Methyl, CH_3, ist nur ein Theil der Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffatoms noch disponibel. Wenn sich nun Methyl mit Methyl verbindet, oder, was dasselbe ist, wenn Methyl in das Sumpfgasmolecül an Stelle von Wasserstoff eintritt, so ist der Zusammenhalt der neuen Verbindung dadurch bedingt, dass die beiden Kohlenstoffatome vermittelst eines Theiles ihrer Verbindungsfähigkeit mit einander verbunden werden. In dem sogenannten freien Methyl ist in der That Kohlenstoff mit Kohlenstoff verbunden wie in dem freien Wasserstoff zwei Wasserstoffatome mit einander. Der Unterschied ist nur der, dass die mehrwerthigen Kohlenstoffatome gleichzeitig noch andere Bestandtheile festhalten können, während das Wasserstoffmolecül nur aus zwei einwerthigen Wasserstoffatomen besteht. Diese Annahme aber, dass ein Element mit sich selbst, ein Elementaratom mit seinesgleichen, sich chemisch verbinden könne, mit welcher die Typentheorie abschliesst, um fortgeschritteneren Ansichten Platz zu machen, widerspricht fast ebenso sehr den früheren dualistischen und elektrochemischen Anschauungen, als jene erste Vorstellung, von welcher die Typentheorie ausging, — dass das stark negative Chlor an Stelle des positiven Wasserstoffs treten und dessen Functionen übernehmen könne. Die eine wie die andere Schwierigkeit wird aber nicht mehr als solche anerkannt. Wir haben bereits die gewichtigen Thatsachen kennen gelernt (§. 167 ff.), welche uns zwingen, das Moleculargewicht vieler Elemente im freien Zustande als ein Vielfaches des Atomgewichtes, selten nur als identisch mit dem Atomgewichte, anzunehmen. Das heisst, die Atome der Elemente existiren in der Regel nicht isolirt, sondern mit anderen gleichartigen chemisch verbunden, z. B. H mit H, O mit O, Cl mit Cl etc. Für gasförmige Elemente können wir dies mit grösster Sicherheit nachweisen. Die Möglichkeit einer chemischen Verbindung der Elemente mit sich selbst steht daher fest und man

ist berechtigt, eine solche Verbindung in weiterem Umfange in der angedeuteten Weise zur Erklärung des Zusammenhaltes der Molecüle anzunehmen. Die Folgen dieser Annahme widersprechen bis jetzt nirgends der Erfahrung.

Der allgemeine chemische Charakter der Elemente, ihre mehr positiven oder negativen Eigenschaften, die früher als maassgebend für ihre Verbindungsfähigkeit angesehen wurden, verloren, wie man sieht, im Laufe der historischen Entwickelung mehr und mehr diese Bedeutung, und in den Vordergrund trat der chemische Werth. Man lernte, dass jedes Atom mit jedem anderen sich chemisch verbinden kann und dass die Atome von Elementen mit so verschiedenartigem Charakter, wie z. B. Chlor und Wasserstoff, Sauerstoff und Zink, oder Kohlenstoff und Blei, in gewissem Sinne chemisch gleichwerthig sein können. Die Thatsachen liessen freilich niemals ganz vergessen, dass neben der Verschiedenheit des chemischen Werthes auch die früher hauptsächlich beachteten Gegensätze verschiedener Elemente noch bestehen und sich in deren Verbindungen fühlbar machen. Der chemische Charakter der Verbindungen und namentlich ihre Beständigkeit hängen ohne Zweifel, wenn auch nicht ausschliesslich von dem chemischen Charakter der Elemente ab und wahrscheinlich steht der chemische Werth der letzteren selbst damit in Beziehung. Was von solchen Beziehungen mit grösserer Sicherheit erkannt ist, wird später darzulegen sein. Die Gesetze, nach welchen die bestehenden Molecüle aufgebaut sind, erweisen sich aber als unabhängig von dem allgemeinen Charakter der Elemente und ohne Rücksicht darauf können jetzt die Grundzüge der heutigen Constitutions- oder Atomverkettungslehre im Zusammenhange dargelegt werden.

246. Unter der Constitution einer chemischen Verbindung versteht man die Gesammtheit derjenigen Beziehungen der Bestandtheile zu einander, welche sich bei den chemischen Umwandlungen der betreffenden Verbindung zu erkennen geben. Wir stellen uns vor, dass diese Beziehungen durch den Bau des Molecüls der Verbindung bedingt sind. Man muss sich nothwendig die chemischen Molecüle in geordneter Weise aus Atomen zusammengesetzt denken, nicht als regelloses Haufwerk von Atomen, da sonst namentlich die Existenz isomerer Verbindungen nicht erklärlich wäre.

Die Ordnung der Atome und die Gliederung der Molecüle zu erforschen, d. h. die Beziehung der Bestandtheile der Verbindungen aufzusuchen und, so weit es uns möglich ist, zu erklären, ist die Aufgabe der Constitutionslehre.

Eine Gliederung der chemischen Molecüle kommt nach der heutigen Ansicht dadurch zu Stande, dass jedes einzelne Atom nur mit einer begrenzten kleinen Anzahl anderer Atome direct verbunden sein kann. Mit den übrigen Atomen, welche in demselben Molecül etwa noch vorhanden sind, steht es in indirectem Zusammenhange, indem dieselben von den direct verbundenen Atomen festgehalten werden. Die Atome eines Molecüls hat man sich demnach in ähnlicher Weise zusammenhängend zu denken, wie die Glieder einer Kette. Die darzulegende Anschauung wird darum auch passend als Atomverkettungslehre bezeichnet.

247. Die Anzahl von Atomen, welche mit je einem Atom eines Elementes direct verbunden sein kann, nennt man den chemischen Werth oder die Valenz des Elementes. Der chemische Werth ist verschieden gross für verschiedene Elemente; derselbe beträgt jedoch in Verbindungen mit sicher bekanntem Moleculargewichte nicht mehr als sechs. Man bezeichnet die Elemente oder auch deren Atome nach ihrem chemischen Werthe als einwerthig (univalent), zweiwerthig (bivalent), dreiwerthig (trivalent) etc. Mehrwerthig (oder multivalent) nennt man alle Elemente, deren chemischer Werth grösser als eins ist.

Wenn ein Elementaratom mit so vielen anderen Atomen direct verbunden ist als seinem chemischen Werthe entspricht, so ist seine Verbindungsfähigkeit oder seine Affinität erschöpft oder gesättigt. Bei einwerthigen Atomen tritt diese Erschöpfung schon nach der Bindung eines anderen Atoms ein; die chemische Anziehung wirkt nur als ein Ganzes. Die Affinität mehrwerthiger Atome äussert sich gleichzeitig gegen mehrere Atome gleichsam in mehreren Theilen, deren jeder dieselbe atombindende Kraft ausüben kann wie ein einwerthiges Atom. Man drückt dies zuweilen dadurch aus, dass man sagt, die mehrwerthigen Atome besässen mehrere Angriffspunkte für die chemische Verwandtschaft oder vermöchten mehrere Affinitätseinheiten, mehrere Valenzen zu äussern. Man hat sich auch schon vorzustellen versucht, dass wirklich die gesammte chemische Anziehung mehrwerthiger Atome im Voraus in gewisser Weise vertheilt, an bestimmten Orten oder nach bestimmten Richtungen concentrirt sei. Solche specialisirte Vorstellungen sind indess noch sehr unreif und sie greifen im Allgemeinen über das hinaus, was zur Erklärung der bekannten Thatsachen bis heute nothwendig anzunehmen ist (§. 347). Als Grundlage für die Atomverkettungslehre genügt vollkommen die allgemeinere Annahme, dass die Verbindungsfähigkeit eines jeden Atoms erschöpft ist, wenn es sich mit einer bestimmten Anzahl anderer Atome direct verbunden hat.

248. Man kann nicht in jeder Verbindung unmittelbar erkennen, wie gross der chemische Werth der verbundenen Elemente sei. Die Ermittelung des chemischen Werthes gründet sich auf die verschiedene Bedeutung der einwerthigen und der mehrwerthigen Atome als Theile eines Molecüls. Wenn irgend zwei Atome sich mit einander verbinden, so büsst jedes derselben mindestens einen Theil seiner Verbindungsfähigkeit ein. Wenn aber beide mehrwerthig sind, so kann jedes einen Theil der Verbindungsfähigkeit beibehalten, um weitere Atome zu binden. Jede beliebige Anzahl mehrwerthiger Atome kann daher zu einem Molecül verkettet gedacht werden. Zwei einwerthige Atome verlieren dagegen ihre Verbindungsfähigkeit völlig, sobald sie mit einander verbunden sind. Einwerthige Atome allein können daher keine Molecüle bilden, die aus mehr als zwei Atomen bestehen. Mehr als zwei einwerthige Atome können in einem Molecül nur dadurch festgehalten werden, dass sie an gleichzeitig vorhandene mehrwerthige Atome gebunden sind. An diesem Verhalten sind die einwerthigen Elemente zu erkennen (§§. 259, 300). Es findet sich, dass vornehmlich der Wasserstoff und das Chlor und seine Verwandten einwerthig wirken.

Jedes einwerthige Atom, welches mit einem mehrwerthigen

verbunden ist, schliesst die Atomkette nach einer Richtung ab. Es kann gleichzeitig mit keinem dritten Atome mehr verbunden sein. Wenn demnach ein Molecül neben einem mehrwerthigen nur einwerthige Atome enthält, so müssen letztere alle direct mit dem mehrwerthigen Atome verbunden sein. Die Anzahl der einwerthigen Atome giebt in diesem Falle also unmittelbar den chemischen Werth der betreffenden mehrwerthigen Elemente an. Die einwerthigen Elemente liefern den Maassstab für den chemischen Werth der mehrwerthigen. Nach diesem Merkmal wurde bereits in §. 206 der chemische Werth der Elemente vermittelst ihrer Wasserstoff- oder Chlorverbindungen bestimmt und zusammengestellt.

In den Formeln bezeichnet man den chemischen Werth, wo es nöthig scheint, durch eine entsprechende Anzahl von Accenten oder durch eine römische Zahl über dem Symbol des betreffenden Elementes, z. B.



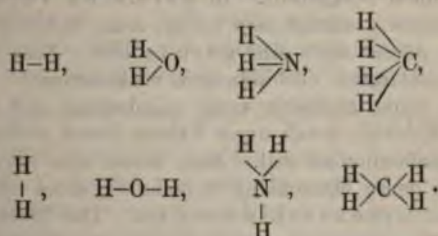
$$H' \quad O'' \quad N''' \quad C''''$$

oder



$$H^{I} \quad O^{II} \quad N^{III} \quad C^{IV}.$$

Gebräuchlicher ist es, die directe Verbindung zweier Atome (oder auch zusammengesetzter Radicale) im Zeichen dadurch anzudeuten, dass man die Symbole der verbundenen Elemente (oder Radicale) durch einen Bindestrich verbindet. Bei jedem Symbol laufen dann so viele Bindestriche zusammen, als sein chemischer Werth beträgt:



Auf diese Weise kann zugleich auch für complicirter gebaute Molecüle die Art der Atomverkettung dargestellt werden. Man nennt die Formeln, durch welche dies geschieht, Constitutions- oder Structurformeln oder auch rationelle Formeln, im Gegensatze zu den empirischen Formeln, in welchen die Elementarsymbole einfach neben einander gestellt sind und welche nur die Zusammensetzung und das Moleculargewicht angeben.

249. Die wichtige Frage, ob der chemische Werth eines Elementes in allen seinen Verbindungen gleich gross sei, ist noch nicht völlig entschieden. Die darauf Bezug habenden Untersuchungen werden bei Besprechung der Anwendungen der Atomverkettungslehre mehrfach zu erörtern sein. Es ergiebt sich als wahrscheinlich, dass der chemische Werth nicht constant ist, oder was im Wesentlichen auf dasselbe hinauskommt, dass die Verbindungsfähigkeit der Atome nicht immer vollständig gesättigt sein muss. Die Grundlage der Atomverkettungslehre wird dadurch nicht berührt. Der Unterschied zwischen direct und

indirect verbundenen Atomen, auf welche die Gliederung der Molecüle zurückgeführt wird, bleibt bestehen. Wenn die Atome eines Elementes in verschiedenen Verbindungen verschiedenen chemischen Werth haben, so kann man damit rechnen, wie mit den Atomen verschiedenwerthiger Elemente. Die Ermittelung der Constitution wird freilich erschwert, wenn man diejenigen Umwandlungen einer Verbindung besonders zu beachten hat, bei welchen der chemische Werth oder der Sättigungsgrad der verbundenen Atome wechselt.

Man nimmt gewöhnlich an, dass jedes Element ein gewisses Maximum des chemischen Werthes äussern könne und bezeichnet diejenigen Verbindungen, deren molecularer Zusammenhalt vermittelst dieses Maximalwerthes bei völliger Sättigung aller Atome erklärt werden kann, als normale. Ungesättigte Verbindungen sind alsdann solche, in welchen der Maximalwerth einzelner Atome nicht völlig in Anspruch genommen wird, und als Molecularverbindungen werden diejenigen bezeichnet, bei welchen der angenommene Maximalwerth nicht ausreicht, um den molecularen Zusammenhang zu erklären. Die thatsächlichen Kennzeichen, welche die normalen von den ungesättigten und den Molecularverbindungen unterscheiden, werden weiter unten §. 312 ff. zu besprechen sein.

250. Wenn zwei Atome sich verbinden, werden von jedem gleichviele Valenzen verbraucht. Je eine Valenz des einen Atoms sättigt eine Valenz des anderen, und dadurch wird, wie man sagt, eine Bindung zwischen den Atomen hergestellt. In normalen Verbindungen, in welchen alle Valenzen gesättigt sein sollen, muss daher die Summe der Valenzen aller Atome stets eine gerade sein. Eine ungerade Summe kann nur in ungesättigten Verbindungen vorkommen.

Jedes Atom eines Molecüls muss mindestens mit einem anderen Atom desselben Molecüls durch eine Valenz direct verbunden sein, wenn das Molecül zusammenhalten soll. Man nennt nun diejenigen normalen Verbindungen, in deren Molecül nicht mehr als diese nothwendigen Bindungen bestehen, Grenzverbindungen. Das Molecül einer Grenzverbindung zerfällt sogleich in zwei Theile, wenn man auch nur eine Bindung zwischen irgend zwei Atomen desselben löst. Man kann die Bedingung des Zusammenhaltes einer normalen Grenzverbindung in einen mathematischen Ausdruck fassen, der in mancher Hinsicht nützlich ist. Um nämlich n Atome zu einem Molecül zusammenzuhalten, müssen mindestens $n - 1$ Bindungen bestehen, wozu $2(n - 1)$ Valenzen verbraucht werden. Wenn nun ein Molecül einer Grenzverbindung enstehen soll, in welchem keinerlei überflüssige Bindungen bestehen, so muss diese Anzahl der verbrauchten Valenzen gleich sein der Summe aller Valenzen der verbundenen Atome, welche Summe dargestellt wird durch: $n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 + 5n_5 + 6n_6$, wenn mit n_1 die Anzahl der einwerthigen Atome und mit n_2, n_3, n_4, n_5, n_6 die Anzahl der zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechswerthigen Atome bezeichnet wird. Es muss also für die Grenzverbindungen die Gleichung bestehen:

$$2(n - 1) = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 + 5n_5 + 6n_6.$$

Die Anzahl aller Atome n in dem Molecüle ist aber:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6,$$

und daraus folgt in Verbindung mit der vorhergehenden Gleichung:

$$n_1 = n_3 + 2\,n_4 + 3\,n_5 + 4\,n_6 + 2.$$

Man erhält also eine Beziehung zwischen der Anzahl der einwerthigen Atome, die in einer normalen Grenzverbindung enthalten sein können, einerseits, und der Anzahl und dem chemischen Werthe der gleichzeitig vorhandenen mehrwerthigen Elementaratome andererseits. An der Zahl der einwerthigen Atome in dem Molecül einer Verbindung kann man daher erkennen, ob dieselbe eine normale Grenzverbindung ist oder nicht.

Von der besonderen Art, wie die Atome einer Grenzverbindung verkettet sind, ist die Anzahl der darin enthaltenen einwerthigen Atome völlig unabhängig. Dies geht aus der Ableitung der obigen Beziehung unzweideutig hervor. Man kennt in der That vielfach isomere Grenzverbindungen, in welchen bei gleicher Atomzahl verschiedene Verkettung angenommen werden muss.

Wenn die beobachtete Anzahl der einwerthigen Atome grösser ist, als durch die obige Formel für die Grenzverbindung angegeben wird, so hat man eine sogenannte Molecularverbindungen vor sich, deren Zusammenhalt nicht durch Atomverkettung erklärt werden kann; wenn sie kleiner ist, so enthält das Molecül der Verbindung Atome mit ungesättigten Valenzen, oder es sind mehr Valenzen für die Verkettung der Atome verbraucht, als für den Zusammenhalt nothwendig wäre.

251. Das letztere ist der Fall, wenn einige Atome eines Molecüls zu einer ringförmigen Kette sich zusammenschliessen. Eine einfache ringförmige Kette aus zweiwerthigen Atomen würde z. B. durch das Schema S<$^{O}_{O}$>O dargestellt werden. Jede solche ringförmige Bindung beansprucht zwei Valenzen mehr als die einfache Verkettung derselben mehrwerthigen Atome. In Folge dessen können bei gleicher Zahl der mehrwerthigen Atome zwei einwerthige Atome weniger gebunden werden als in der entsprechenden Grenzverbindung. Die Anzahl der einwerthigen Atome in einem Molecül mit ringförmigen Bindungen muss um eine gerade Zahl kleiner sein, als die obige Formel für die Grenzverbindung angiebt. Wenn der Abstand eine ungerade Zahl beträgt, müssen ungesättigte Valenzen angenommen werden.

Ein besonderer Fall der ringförmigen Bindung wäre der, dass ein mehrwerthiges Atom mit zwei oder mehr Valenzen direct an ein anderes Atom gekettet ist, durch doppelte oder mehrfache Bindung. Man kennt sehr viele Verbindungen, in welchen man derartige mehrfache Bindung annehmen muss, wenn man daran festhalten will, dass stets alle Valenzen der Atome gesättigt sein müssen (vergl. §§. 271, 272 und 290).

Die Molecüle mit ringförmiger oder mehrfacher Bindung der Atome haben mit den Molecülen ungesättigter Verbindungen, welche Atome mit freien Valenzen enthalten, das gemeinsam, dass sie noch einwerthige Atome aufzunehmen vermögen, durch Addition. Dies kann geschehen, indem die überflüssigen Bindungen gelöst und die dadurch frei gewordenen Valenzen durch einwerthige Atome gesättigt werden, ohne

dass sonst die Verkettung der Atome geändert wird. Man kann daher solche Molecüle mit ringförmigen oder mehrfachen Bindungen auch als ungesättigte oder zur Unterscheidung von denjenigen mit freien Valenzen als scheinbar ungesättigte bezeichnen.

Die Molecüle der normalen Grenzverbindungen vermögen einwerthige Atome ohne Zerfall nicht aufzunehmen. Sie sind gesättigt in Bezug auf einwerthige Elemente. Mehrwerthige Atome können aber in jedes Molecül sich einschalten, an jeder beliebigen Stelle, als Zwischenglied einer Atomkette, die man sich in zwei Theile zerlegt und durch das eingeschaltete Atom wieder verbunden denken kann.

252. Die einfachste Art der Atomverkettung besteht in denjenigen Molecülen, die neben einwerthigen nicht mehr als ein mehrwerthiges Atom enthalten; z. B. in H–H, $O\Big\langle{H \atop H}$, $\overset{H}{\underset{H \diagup \; \diagdown H}{\overset{|}{N}}}$, ${H \atop H}\Big\rangle C \Big\langle{H \atop H}$.

Die Verbindungsformen solcher Molecüle bilden die Typen für alle Verbindungen anderer gleichwerthiger Atome, und alle complicirteren Verbindungsformen, in welchen die Atome denselben chemischen Werth beibehalten, können daraus abgeleitet werden durch Austausch gleichwerthiger Bestandtheile, durch Substitution.

Gleichwerthige Atome verschiedener Elemente können in beliebig constituirten Molecülen stets einander ersetzen, ohne Aenderung der Atomverkettung. Denn die Art der Atomverkettung beruht nur auf dem chemischen Werthe, nicht auf der sonstigen Natur der Elemente. In OH_2 kann z. B. O'' durch S'', in CH_4 kann C^{IV} durch Si^{IV} ersetzt gedacht werden, in beiden Molecülen H' durch Cl', die entstehenden Verbindungen: $S\Big\langle{H \atop H}$, ${H \atop H}\Big\rangle Si \Big\langle{H \atop H}$, $O\Big\langle{Cl \atop H}$, ${H \atop H}\Big\rangle C \Big\langle{Cl \atop H}$ sind alle nach demselben einfachen Plane gebaut wie die entsprechenden ursprünglichen Verbindungen.

Wenn ungleichwerthige Atome gegen einander ausgetauscht werden, wird der Bauplan der betroffenen Molecüle mehr oder minder verändert. Unter der Voraussetzung, dass kein Theil der Valenz ungesättigt bleibt, ist eine solche Vertretung auf zweierlei Art möglich. Einmal kann ein mehrwerthiges Atom gegen mehrere andere Atome ausgetauscht werden, die zusammen denselben chemischen Werth haben. In das Molecül CH_4 kann z. B. ein zweiwerthiges O eintreten für zwei einwerthige H: ${H \atop H}\Big\rangle C{=}O$, oder für drei H ein dreiwerthiges N: $H{-}C{\equiv}N$. Ein N''' könnte auch für ein O'' und ein H' substituirt werden. Immer würde der chemische Werth des eintretenden Atoms die Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffatoms ebenso sättigen, wie vorher die Summe des chemischen Werthes der ausgetauschten Atome.

Wenn ein mehrwerthiges Atom in ein Molecül eintritt, an Stelle mehrerer anderer Atome von geringerem Werthe, die nicht direct mit einander verbunden sind, so wird der Zusammenhalt des Molecüls complicirter als vorher. Es entstehen ringförmige Atomketten, oder es tritt mehrfache Bindung ein, wie in obigen Beispielen, wo der Einfachheit halber sämmtliche ausgetauschte Atome ursprünglich an ein und dasselbe Atom gebunden gedacht wurden.

Ein mehrwerthiges Atom kann für so viele einwerthige Atome substituirt werden, als sein chemischer Werth beträgt. Solche Substitutionsvorgänge gestatten daher auch die Grösse des chemischen Werthes zu erkennen, vorausgesetzt, dass man es nur mit normalen Verbindungen zu thun hat. Der chemische Werth eines Elementaratoms wird also angegeben durch die Anzahl der einwerthigen Atome, die dasselbe zu binden oder zu vertreten vermag.

253. Ein mehrwerthiges Atom kann aber auch gegen ein anderes Atom von geringerem Werthe ausgetauscht werden. Ein Theil der Verbindungsfähigkeit des ersteren bleibt dann verfügbar. Derselbe muss durch weitere Atome gesättigt werden, die dadurch in mittelbaren Zusammenhang mit dem ursprünglichen Molecül treten. Im Ganzen wird also in solchem Falle ein einfacher Bestandtheil gegen einen zusammengesetzten, gegen ein Radical ausgetauscht. In CH_4 kann z. B. ein H^{I} durch N^{III} ersetzt werden. Eine Valenz des letzteren wird dadurch verbraucht, die zwei weiteren können aber noch durch zwei H^{I} gesättigt sein. Es entsteht dann $\begin{array}{l} H\searrow \\ H{-}C{-}N{<}^{H}_{H} \\ H\nearrow \end{array}$ oder $CH_3(NH_2)$; an Stelle von H ist das Radical NH_2 getreten. In derselben Weise kann H gegen OH oder gegen CH_3 ausgetauscht werden: $\begin{array}{l} H\searrow \\ H{-}C{-}O{-}H \\ H\nearrow \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H\searrow \quad \nearrow H \\ H{-}C{-}C{-}H. \\ H\nearrow \quad \searrow H \end{array}$ In jedem solchen Falle vermittelt das für Wasserstoff substituirte mehrwerthige Atom den Zusammenhang mit den neu hinzutretenden Wasserstoffatomen.

254. Wir bezeichnen die Atomgruppen OH, NH_2, CH_3 als Radicale, weil sie an Stelle von einzelnen Atomen in die Molecüle der typischen Verbindungen eingeführt werden können. In diesem Sinne kann jede Atomgruppe Radical genannt werden, die in sich durch Atomverkettung zusammenhängt und eine oder mehrere Valenzen frei behält, um sich mit anderen Atomen verbinden zu können. Die Anzahl dieser freien Valenzen bestimmt den chemischen Werth des Radicals.

Ob in einer Atomgruppe Valenzen frei sein können, nachdem dieselbe in sich verkettet ist und wie viele, kann man mit Hülfe der in §. 250 aufgestellten Formel übersehen, auch wenn die Art der Verkettung innerhalb des Radicals nicht bekannt ist. Die Anzahl der einwerthigen Atome in dem Radical muss kleiner sein als der Grenzwerth, welcher sich aus der Zahl und dem Werthe der mehrwerthigen Atome ergiebt, und soviel als er kleiner ist, ebenso viel kann höchstens der chemische Werth des Radicals betragen.

Wenn der chemische Werth eines Radicals bekannt ist, lässt sich dasselbe formell behandeln, wie ein gleichwerthiges Elementaratom, da ja bezüglich der Atomverkettung nur allein der chemische Werth in Betracht kommt. Man macht von diesem Umstande sehr häufig Gebrauch. Atomgruppen, welche den besprochenen Bedingungen genügen, deren Verkettung man aber nicht kennt, oder doch zur Vereinfachung der Formeln

gelegentlich nicht angeben will, werden als Radicale behandelt, indem ihre Symbole in Klammern zusammengefasst in die Constitutionsfor einführt. Man schreibt z. B. die Constitutionsformel der Benzoës $(C_6H_5)-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH}$, wenn man unentschieden lassen will, wie die Atom der Gruppe (C_6H_5) verkettet sind, oder $(C_7H_5O)-O-H$, wenn es au blicklich nur darauf ankommt zu zeigen, dass ein H durch Vermittel von O mit dem Rest der Verbindung zusammenhängt, oder die Formel Stearinsäure $(C_{18}H_{35}O)-OH$, weil man über deren Constitution nicht weiss, als was diese Formel ausdrückt.

255. Früher betrachtete man die Radicale als zusammenges Bestandtheile besonderer Art mit eigenthümlichem engerem Zusam hange ihrer Atome, um die Thatsache erklärlich zu machen, dass Radicale wie Elemente sich aus einer Verbindung in die andere mit veränderter Zusammensetzung übertragen lassen. Die Atomverkettu lehre macht diese Annahme überflüssig. Aber dennoch wird dieselbe einigen Chemikern noch aufrecht erhalten. Nach deren Ansicht h die Atome eines Elementes verschiedene Functionen, je nachdem sie weder als Bestandtheil eines Radicals in eine Verbindung durch stitution eingeführt worden sind, oder ausserhalb dieses Radicals entha sind, in dem Rest der Verbindung, welche die Substitution erlitten hat. einem einfachsten Beispiele wird der Unterschied am deutlichsten. Wenn Radical Methyl, CH_3, in die typische Verbindung CH_4 eintritt, so ents die Verbindung $CH_3(CH_3)$, welche jenes einwerthige Radical an Stelle v enthält. Nach der Atomverkettungslehre in ihrer einfachsten Gestalt k die Constitution dieser Verbindung nur durch das Schema $\begin{matrix} H \diagdown \\ H - C - C \\ H \diagup \end{matrix}$ dargestellt werden. Das Molecül derselben enthält danach zweimal dies Atomgruppe, durch die Kohlenstoffatome mit einander verbunden. Bei haben die gleiche Function und eine andere Verkettung derselben Atom nicht denkbar. Nach der anderen Ansicht ist aber eine Verbindung, we zweimal das Radical CH_3 enthält, verschieden von einer Verbindung, we auf die angegebene Art durch Substitution entstanden ist. Die Cons tion der letzteren kann etwa durch die Formel $C\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagup H \\ \diagdown H \\ \diagdown H \end{matrix}$ dargestellt wer worin angedeutet sein soll, dass das eine Kohlenstoffatom dem and gleichsam untergeordnet ist. Die letztere Auffassung ist die weniger fache. Sie lässt eine grössere Anzahl isomerer Verbindungen vorausse als die gewöhnliche Atomverkettungslehre. Ehe solche Isomerien wirk beobachtet sind, verdient daher die einfachere Anschauung den Vor Was die Beobachtung ergiebt, wird weiter unten (§§. 290, 346) zu wähnen sein.

256. Wenn man sich complicirtere Verbindungen aus einfach durch Substitution von zusammengesetzten Atomgruppen für einf aufgebaut denkt, so erkennt man leicht, welche grosse Mannigfaltig

von Verbindungsformen die Atomverkettungslehre zulässt. Für jedes Atom eines Molecüls kann man sich ein anderes von grösserem Werthe gesetzt denken, welches weitere Atome in das Molecül mit hereinbringt und dasselbe vergrössert. Wenn diese letzteren Atome, welche das mehrwerthige Atom völlig sättigen, einwerthig sind, so ist dadurch das vergrösserte Molecül von Neuem abgeschlossen. Aber an die Stelle von jedem einwerthigen Atom kann man sich wieder ein mehrwerthiges gesetzt denken. Man kommt so in Gedanken zu Molecülen, die aus beliebig langen Atomketten bestehen. Diese Atomketten müssen überdies nicht einfache sein; sie können sich vielfach verzweigen und verschlingen. Denn wenn man von einer einfachen typischen Verbindung ausgeht, z. B. von CH_4, so kann für jedes einwerthige Atom ein mehrwerthiges gesetzt und daran eine beliebig lange Atomkette geknüpft werden. Jedes Atom in einer solchen Kette verbraucht zwei seiner Valenzen, um seine beiden Nachbaratome festzuhalten. An die etwa übrigen Valenzen können aber noch neue Seitenketten anknüpfen, bald an das eine, bald an das andere Atom, oder auch an alle zugleich. Die Seitenketten können entweder frei endigen, oder an beiden Enden befestigt sein, so dass ringförmige Ketten oder netzartige Gebilde entstehen. Durch doppelte oder mehrfache Bindung kann diese Mannigfaltigkeit noch vergrössert werden, um so mehr, je grösser der chemische Werth der verbundenen Atome ist.

Es wäre unmöglich, aber auch überflüssig, hier alle denkbaren Verbindungsformen ins Einzelne zu verfolgen. Im nächsten Capitel wird die Aufgabe enger begrenzt wieder aufzunehmen und in einzelnen Beispielen, bei gegebener Atomzahl und gegebenem chemischen Werthe, die möglichen Verbindungsformen aufzusuchen sein, um sie mit den wirklich existirenden Formen zu vergleichen.

257. Die höchst mannigfaltigen Verbindungsformen, welche die Atomverkettung als möglich erscheinen lässt, müssen nicht nothwendig alle wirklich existirenden Verbindungen entsprechen. Man hat im Gegentheil guten Grund zu vermuthen, dass nicht jedes Element in alle die Verbindungsformen eingehen kann, die seinem chemischen Werthe nach denkbar sind. Die grösste Zahl verschiedenartiger Formen beobachtet man an den Verbindungen des vierwerthigen Kohlenstoffs und doch kennt man auch bei dem Kohlenstoff weitaus nicht alle möglichen Verbindungsformen. Man kann, um nur ein Beispiel anzuführen, berechnen (§. 262), dass in dem Molecül einer normalen Verbindung von der empirischen Formel C_2H_4ClNO die Atome in 58fach verschiedener Weise unter einander verkettet sein könnten, und trotzdem kennt man nur eine einzige solche Verbindung, welche einer dieser Verkettungsformen entspricht. Andere vierwerthige Elemente aber, z. B. das Silicium oder das Zinn, vermögen nur den allerkleinsten Theil der Verbindungsformen nachzuahmen, welche uns an den Verbindungen des Kohlenstoffs bekannt sind, und in noch vielen anderen Fällen kennt man Verbindungen nicht, deren Existenz nach der Atomverkettungslehre möglich und nach Analogien zu erwarten wäre.

Die Ursachen aufzusuchen, welche das Zustandekommen einer theoretisch möglichen Verbindungsform aus gegebenen Elementaratomen gestatten oder verhindern, ist eine Aufgabe für sich, deren Lösung noch kaum

in Angriff genommen wurde. Die Atomverkettungslehre muss zun ihre Berechtigung dadurch nachweisen, dass sie zeigt, wie es gelingt jede wirklich existirende Verbindung eine der theoretisch möglichen men auszuwählen, welche die Constitution der Verbindung und ihr halten bei den chemischen Umwandlungen, die sie erfahren kann, er und vorhersehen lässt. Zu dieser Anwendung der Atomverkettungs auf die beobachteten Erscheinungen haben wir uns im folgenden C zu wenden.

Theorie der Kohlenstoffverbindungen.

---

258. Zur näheren Prüfung der Atomverkettungslehre eignen sich die Kohlenstoffverbindungen einmal darum am besten, weil sie in so grosser Anzahl bekannt und untersucht sind. Ausserdem kann man für sehr viele das Moleculargewicht mit grosser Sicherheit feststellen, theils durch die Dampfdichte, da sie meist flüchtig sind, theils auf chemischem Wege, durch die vielen genetischen Beziehungen und Analogien (§. 116), welche sie unter einander aufweisen. Ohne sichere Kenntniss der Moleculargewichte hätten aber Betrachtungen über den atomistischen Bau der Molecüle keine feste Basis. Endlich findet man unter den Kohlenstoffverbindungen besonders viele Beispiele, dass bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Moleculargewicht die Eigenschaften verschieden sind, und gerade diese sogenannten isomeren Verbindungen fordern nothwendig zu ihrer Erklärung Annahmen, wie sie die Atomverkettungslehre zu liefern vermag. Alle diese Gründe haben auch dazu geführt, dass historisch diese Lehre an den Kohlenstoffverbindungen sich entwickelt hat.

Die beabsichtigte Prüfung wird in der Weise durchzuführen sein, dass wir für einzelne Verbindungen, deren Moleculargewicht und Zusammensetzung bekannt ist, zunächst ermitteln, in welcher Weise in ihrem Molecül die Atome nach deren Anzahl und chemischem Werth verkettet sein können, und danach aufsuchen, welche dieser möglichen Verbindungsformen den betrachteten Verbindungen nach ihren chemischen Eigenschaften entsprechen. Indem wir an passenden Beispielen zeigen, wie diese beiden Aufgaben zu lösen sind, ergeben sich die Umrisse einer Theorie der Kohlenstoffverbindungen, mit deren Ausbau sich im speciellen Theil die organische Chemie zu befassen hat. Vieles von dieser Theorie gilt auch für die Verbindungen anderer Elemente und wird sich weiterhin auf diese übertragen lassen. Allein es mag hier schon gesagt sein, dass die Theorie der Kohlenstoffverbindungen nicht nothwendig in allen Punkten auch die Verbindungsgesetze anderer Elemente umschliesst. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass die Voraussetzungen der Atomverkettungslehre, welche für den Kohlenstoff sich als zutreffend erweisen, bei anderen Elementen hier und da zu modificiren sind.

259. Wir haben gesehen, dass ein Kohlenstoffatom nicht mehr als vier einwerthige Elementaratome (Wasserstoff, Chlor etc.) oder einwerthige Atomgruppen (OH, NH_2, NO_2 etc.) festzuhalten vermag

(§§. 136, 244), und wir betrachten darum das Kohlenstoffatom als vierwerthig. Wir machen ferner zunächst die einfachste Annahme, dass der chemische Werth des Kohlenstoffs sowohl als der damit verbundenen Elemente constant sei, und dass keine Verbindungen mit freien, ungesättigten Valenzen vorkommen. Es wird sich zeigen, dass diese Annahme bei der weit überwiegenden Anzahl der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, mit den Halogenen, mit Sauerstoff und Stickstoff den Beobachtungen genügt. Wir beschränken daher die Betrachtung zunächst auf diese Verbindungen. Die verhältnissmässig wenigen Thatsachen, welche obiger Voraussetzung bezüglich der Kohlenstoffverbindungen nicht entsprechen, werden am Ende dieses Capitels zu erwähnen sein, und im nächsten Capitel wird untersucht werden, wie sich die Verbindungen anderer Elemente in dieser Beziehung verhalten.

260. Die bemerkenswertheste Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs besteht darin, dass er sehr viele und mannigfaltige Verbindungen mit mehr als einem Atom Kohlenstoff im Molecül zu bilden vermag, indem sich die Kohlenstoffatome unter einander verbinden. Es entsteht nun zunächst die Frage, wie viel andere Atome durch eine gegebene Anzahl von Kohlenstoffatomen, die selbst unter einander verbunden sind, höchstens noch festgehalten werden können. Die Antwort ist leicht. Um n Kohlenstoffatome zusammenzuhalten, müssen mindestens $n - 1$ Bindungen bestehen, wozu $2(n - 1)$ Valenzen verbraucht werden. Da im Ganzen $4n$ Valenzen verfügbar sind, bleiben somit höchstens $4n - 2(n - 1)$ oder $2n + 2$ Valenzen, die andere Atome fesseln können. Man kommt zu dem gleichen Resultat, wenn man sich jede mögliche gesättigte Verbindung entstanden denkt durch Substitution aus CH_4, indem für je ein H die Atomgruppe CH_3 wiederholt eintritt. Jedes auf diese Weise eintretende Kohlenstoffatom vermehrt die Anzahl der Wasserstoffatome um zwei. Das erste C in CH_4 ist aber mit 4 oder $(2 + 2)$H verbunden. Im Ganzen kann daher das Molecül einer Verbindung mit nC höchstens $(2n + 2)$H enthalten, oder eine gleich grosse Anzahl anderer direct gebundener Atome.

Wenn die disponiblen Valenzen der unter sich verbundenen Kohlenstoffatome ausschliesslich durch einwerthige Atome gesättigt sind, so ist dadurch das Molecül allseitig abgeschlossen, und wenn die Anzahl derselben so gross als möglich ist, so entsteht eine Grenzverbindung des Kohlenstoffs, welche der allgemeinen Bedingung des §. 250 genügen muss. In der That, wenn neben einwerthigen Atomen nur vierwerthiger Kohlenstoff vorhanden ist, so reducirt sich die allgemeine Formel für die Grenzverbindungen auf $n_1 = 2n_4 + 2$, welcher Ausdruck mit dem oben entwickelten völlig übereinstimmt, wenn n_4 die Anzahl der Kohlenstoffatome bezeichnet.

Man kennt nun sehr viele Kohlenstoffverbindungen, die sogenannten Grenzkohlenwasserstoffe, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} etc., bis $C_{16}H_{34}$, $C_{20}H_{42}$ und höher, ferner die zahlreichen Halogensubstitutionsproducte derselben, in welchen ein grösserer oder kleinerer Theil des Wasserstoffs gegen Cl, Br oder J ausgetauscht erscheint, z. B. CH_3J, $CHCl_3$, C_2Cl_6, C_4H_9Br etc., darunter sehr viele isomere Verbindungen, — welche alle unter jenen Ausdruck fallen. Aber in keiner einzigen bekannten derartigen Kohlen-

stoffverbindung wird der theoretische Grenzwerth der einwerthigen Atome überschritten, — ein sehr wichtiges Zeugniss für die Berechtigung der in Rede stehenden theoretischen Ansichten.

Wenn eine Grenzverbindung neben Kohlenstoff noch andere mehrwerthige Elemente, wie Sauerstoff und Stickstoff enthält, so wird die Anzahl der gleichzeitig vorhandenen einwerthigen Atome durch die Formel

$$n_1 = n_3 + 2n_4 + 2$$

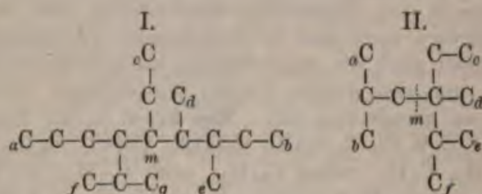
dargestellt. Die Zahl der einwerthigen Atome ist danach unabhängig von der Anzahl der zweiwerthigen Sauerstoffatome. Sie vermehrt sich aber um je eins für jedes der dreiwerthigen Stickstoffatome. Auch dieser Grenzwerth wird in keiner der bekannten Verbindungen aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit einwerthigen Elementen überschritten, so lange man nur die unzersetzt flüchtigen Verbindungen berücksichtigt. Im festen Aggregatzustande bestehen allerdings Ausnahmen, die als Molecularverbindungen erklärt werden müssen, wenn man nicht den darin enthaltenen Elementen höheren chemischen Werth zuerkennen will.

261. Wenn die Anzahl der einwerthigen Atome im Molecül einer Kohlenstoffverbindung den theoretischen Grenzwerth nicht erreicht, so muss, nach den gemachten Voraussetzungen (§. 259), ringförmige oder mehrfache Bindung der Atome bestehen. Der Abstand von dem Grenzwerth muss alsdann eine gerade Anzahl betragen (§. 251). Auch diese Forderung der Theorie wird von den bekannten scheinbar ungesättigten Kohlenstoffverbindungen ausnahmslos erfüllt. Da die Anzahl der einwerthigen Atome in den Grenzkohlenwasserstoffen und deren Halogensubstitutionsproducten nach dem vorhergehenden Paragraphen stets eine gerade ist, so dürfen auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate nur eine gerade Anzahl einwerthiger Atome enthalten, wenn die Differenz gerade sein soll. Man kennt in der That z. B. neben C_2H_6 noch C_2H_4, C_2H_3Cl, $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3, $CHCl_3$, C_2H_2, neben C_6H_{14} noch C_6H_{10}, C_6H_8, C_6H_6, neben $C_{18}H_{38}$ noch $C_{18}H_{18}$, $C_{18}H_{12}$ etc., aber keine einzige derartige Verbindung, in welcher die Summe der einwerthigen Atome eines Molecüls ungerade wäre.

262. Man kann nun leicht in Gedanken ein Molecül von beliebiger vorher bestimmter Zusammensetzung und Verkettung herstellen. Man fügt zunächst die Kohlenstoffatome an einander, indem man eins nach dem anderen an die freien Valenzen der schon verbundenen Atome anhängt und bildet so ein Molecülskelett, welches durch Sättigen der übrigen freien Valenzen mit den anderen Bestandtheilen in vorgeschriebener Weise zu einem vollständigen Molecül ergänzt werden kann. Dagegen ist es keine so ganz einfache Aufgabe, alle möglichen Arten der Verkettung einer gegebenen Anzahl von Atomen anzugeben. Die Vergleichung der theoretisch möglichen Isomeriefälle mit der Anzahl wirklich beobachteter hat jedoch Interesse genug, um den Weg zur Lösung derselben hier anzudeuten.

Um die möglichen Fälle zählen zu können, müssen dieselben in passende Abtheilungen gebracht werden, und das zunächst bezweckt die folgende Betrachtung. Wir sehen dabei vorläufig ab von den Bestand-

theilen, welche ausser Kohlenstoff in der Verbindung enthalten und untersuchen nur die möglichen Verkettungsarten der Kohlenstoffatome — die Kohlenstoffskelette der Molecüle. In dem Kohlenstoffskelette eines jeden Molecüls kann man die Endatome, die nur mit einer Affinität an einem Nachbaratom hängen, unterscheiden von den inneren Atomen, die mindestens mit zwei Nachbaratomen durch je eine Valenz verbunden sind. Schliessen wir nun vorläufig alle ungesättigten Verbindungen aus, so dürfen keine mehrfachen Bindungen und keine ringförmig geschlossene Atomketten vorkommen. Jedes Endatom ist dann mit jedem anderen Endatom verbunden durch eine einfache offene Kette von inneren Atomen, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass dieselben inneren Atome mehreren dieser Ketten angehören. Bezeichnet man nun kurz als Länge einer Atomkette die Anzahl der Atome, welche die Kette bilden, so lässt sich auch die Mitte eines Molecülskelettes definiren als die Mitte der längsten unter den Ketten, welche die Endatome des Skelettes verbinden. Wenn mehrere dieser Ketten gleich lang und länger als alle anderen sind, so müssen dieselben ein oder mehrere Atome gemeinsam haben und auf diesem gemeinsamen Stück muss die gemeinschaftliche Mitte aller dieser längsten Ketten liegen, da sonst andere längere Ketten sich vorfänden, wie leicht zu beweisen ist. Die Definition genügt daher immer, die Mitte des Molecülskelettes zu bestimmen. In dem durch Schema I versinnlichten Skelett geht z. B. die längste Kette mit neun Atomen von *a* nach *b* und die Mitte liegt bei dem mit *m* bezeichneten Atome, welches daher das Mittelatom des Molecüls genannt werden kann.

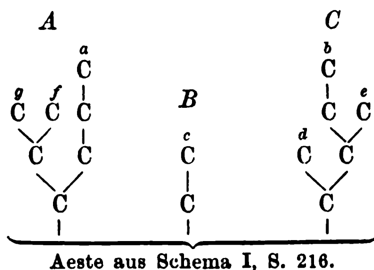


In dem Schema II finden sich mehrere Ketten von gleicher grösster Länge, von *a* oder *b* nach einem der Endatome bei *c*, *e* oder *f*. Die Mitte aller dieser Ketten liegt aber, da sie eine gerade Anzahl von Atomen (6) enthalten, nicht in einem der inneren Atome, sondern zwischen zwei solchen, bei *m*. Es geht aus diesen Beispielen hervor, dass man unter den Kohlenstoffskeletten zunächst zwei Hauptabtheilungen unterscheiden kann: 1) solche, bei welchen die längste die Endatome verbindende Kette eine ungerade Anzahl von Atomen enthält, und welche daher ein Mittelatom besitzen, und 2) solche ohne Mittelatom, mit gerader Anzahl von Atomen in der längsten einfachen Kette, in welchen die Mitte des Molecüls zwischen zwei Atome fällt.

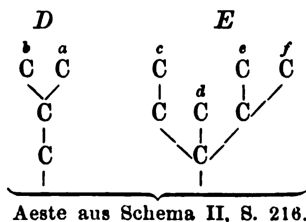
Nun kann man jedes Kohlenstoffskelett (ohne ringförmige oder mehrfache Bindung) in zwei oder mehrere Theile zerlegen, dadurch, dass man ein inneres Atom herausnimmt oder eine Bindung zwischen zwei Atomen löst, und diese Zerlegung geschieht ohne Willkür, wenn man sie von der Mitte des Molecüls aus bewirkt. Die Theile, in welche das Molecülskelett auf diese Art zerlegt wird, sollen die Aeste desselben genannt

werden. Die Molecüle ohne Mittelatom zerfallen stets in zwei Aeste, durch Trennung der beiden Atome, die nächst der Mitte liegen. Die Molecüle mit einem Mittelatom zerfallen dagegen in zwei, drei oder vier Aeste, wenn man das Mittelatom herausnimmt, je nachdem zwei, drei oder vier andere Atome mit ersterem direct verbunden waren. Diese Molecüle können danach in weitere Unterabtheilungen gebracht werden.

Ein Ast unterscheidet sich von einem vollständigen Molecülskelett nur dadurch, dass ein Atom vor den übrigen ausgezeichnet ist, dasjenige nämlich, durch welches die Verbindung mit dem übrigen Molecülskelett hergestellt war. Es soll das Wurzelatom des Astes genannt werden. Von diesem Wurzelatom aus gehen Atomketten zu jedem Endatom des Astes. Die längste dieser Ketten, welche die grösste Anzahl von Atomen enthält, giebt die Länge des Astes an, nach der man verschiedene Aeste von einander unterscheiden kann. Von den Aesten z. B., welche durch die Zerlegung der in obigen schematischen Formeln versinnlichten Molecülskelette entstehen, und die hier unten dargestellt sind, haben die Aeste *A* und *C* die Länge 4, *D* und *E* die Länge 3 und *B* die Länge 2.



Aeste aus Schema I, S. 216.



Aeste aus Schema II, S. 216.

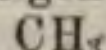
Aus einem Molecül ohne Mittelatom entstehen durch die Zerlegung stets zwei Aeste von gleicher Länge; bei Molecülen mit einem Mittelatom müssen unter den Aesten immer mindestens zwei gleich lange länger als die übrigen sein, weil die Zerlegung eben in der Mitte erfolgt.

Denkt man sich das Wurzelatom eines Astes weggenommen, so zerfällt derselbe im Allgemeinen in mehrere Aeste zweiter Ordnung oder Nebenäste. Nach der Anzahl dieser Nebenäste kann man die (Haupt-) Aeste eintheilen in primäre mit einem Nebenast, in secundäre mit zwei Nebenästen und in tertiäre mit drei Nebenästen. Unter den oben schematisch dargestellten Aesten gehören *B* und *D* zu den primären, *A* und *C* zu den secundären und *E* zu den tertiären. Mehr als drei Nebenäste können aus einem Wurzelatom nicht entspringen, weil dasselbe eine

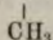
seiner vier Valenzen zur Verbindung mit dem übrigen Molecülskelett frei behalten muss.

Die Nebenäste, in welche ein Hauptast durch Wegnahme des Wurzelatoms zerlegt werden kann, sind alle mindestens um ein Atom weniger lang als der Hauptast selbst. Sie können aber wieder mehrfach verzweigt sein und man kann an denselben wieder ein Wurzelatom unterscheiden, mit welchem sie an das Wurzelatom des Hauptastes angekettet waren. Denkt man sich dieses Wurzelatom auch herausgenommen, so zerfallen sie wieder in Aeste von kleinerer Länge und so kann man mit der Zerlegung fortfahren, bis nur noch Aeste von der Länge eins, d. h. einzelne Kohlenstoffatome als Theile des ganzen Molecülskelettes, übrig geblieben sind.

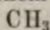
Es ist ersichtlich, dass die Molecülskelette durch diese systematische Zerlegung in einzelne Atome einheitlich und vollständig classificirt werden. Auf dem umgekehrten Wege, indem man in entsprechender Weise systematisch Aeste aus einzelnen Atomen und Molecülskelette aus Aesten aufbaut, müssen sich alle überhaupt möglichen Molecülskelette finden und zählen lassen. Es mag bemerkt werden, dass diese Classification sich ohne Weiteres auf die vollständigen Molecüle, z. B. der Kohlenwasserstoffe, übertragen lässt, welche entstehen, wenn man sich sämmtliche freien Valenzen der Skelette mit anderen Bestandtheilen gesättigt denkt. In der That benennt und unterscheidet man die isomeren Kohlenwasserstoffe ($C_n H_{2n+2}$) häufig, indem man sich dieselben aus den sogenannten Alkoholradicalen, $C_p H_{2p+1}$, zusammengesetzt denkt, welch' letztere genau den Aesten entsprechen, wenn man sich deren freie Valenzen bis auf eine an dem Wurzelatom mit Wasserstoff gesättigt denkt. Diese Alkoholradicale werden in den Kohlenwasserstoffen entweder direct mit einander verbunden gedacht, oder aber dadurch zusammengehalten, dass sie in einem Methanmolecül, CH_4, an Stelle von H eingetreten sind. Das Kohlenstoffatom des Methans entspricht bei letzterer Auffassung dem Mittelatom bei der systematischen Zerlegung. Dasselbe muss aber nicht immer mit dem wirklichen Mittelatom identisch sein. Denn man kann jeden complicirter constituirten Kohlenwasserstoff auf verschiedene Art in Alkoholradicale zerlegen, und welcher Zerlegung man für die Benennung den Vorzug giebt, richtet sich mehr nach der Art der Entstehung oder nach anderen Aeusserlichkeiten, als nach einem einheitlichen Princip, wie es für den gegenwärtigen Zweck nothwendig ist. Ein



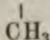
Kohlenwasserstoff von der Formel CH_3-C-CH_3 wird mit der systema-



tischen Zerlegung übereinstimmend als Tetramethylmethan bezeichnet, weil das Mittelatom sich in der Formel deutlich von den übrigen unterscheidet. Aber aus ähnlichem Grunde nennt man einen Kohlenwasser-



stoff mit der Formel $CH_3-C-CH_2-CH_3$ Trimethyläthylmethan



während derselbe nach dem System ohne Mittelatom aus Aethyl

CH_3-CH_2-, und aus Tertiärbutyl, $-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$, zusammengesetzt anzusehen wäre. — Das normale Butan, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, nennt man auch Diäthyl, nach seiner Entstehung und übereinstimmend mit der systematischen Zerlegung. Aber aus gleichem Grunde nennt man den Kohlenwasserstoff $CH_3-CH_2-CH_2-CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ Propylisopropyl, weil er aus Propyl, $CH_3-CH_2-CH_2-$, und Isopropyl, $-CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$, zusammengesetzt werden kann, während bei systematischer Zerlegung ein Mittelatom verbunden mit Aethyl und Isopropyl darin gefunden würde und danach die Benennung Aethylisopropylmethan zu wählen wäre.

Um nun auf dem angedeuteten Wege systematisch alle möglichen Molecülskelette mit bestimmter Atomzahl zu finden, berechne man zuerst die Anzahl aller möglichen Aeste (oder Wurzelskelette, wie man die Aeste auch benennen kann), die aus p Atomen sich zusammensetzen lassen, indem man auf ein Wurzelatom, welches später zur Verbindung mit den übrigen Theilen des Molecülskelettes dienen soll, $p-1$ andere Atome zu Aesten verbunden aufsetzt. Man erhält alle primären Aeste durch Aufsetzen von je einem derjenigen Aeste, welche aus $p-1$ Atomen gebildet werden können; 2) alle secundären Aeste durch Aufsetzen je einer der möglichen Combinationen von zwei Aesten, die zusammen $p-1$ Atome enthalten, und 3) alle tertiären Aeste durch Aufsetzen je einer der Combinationen von drei Aesten, die zusammen $p-1$ Atome enthalten. Die Länge der neugebildeten Aeste wird dabei durch das Aufsetzen auf ein Wurzelatom stets um eins länger, als der längste der aufgesetzten Aeste. Die Anzahl und die Länge aller möglichen Aeste aus p Atomen hängen daher von der Anzahl und Länge aller möglichen Aeste von weniger als p Atomen ab und man kann sie successive für alle Werthe von p berechnen, wenn man von einem Atom ausgeht.

In der folgenden Tabelle sind alle möglichen Wurzelskelette aus 1 bis 5 Atomen sammt der Art ihrer Entstehung aus niedrigeren Formen dargestellt. Der Zusammenhang der Nebenäste mit dem Wurzelatom, dem untersten in jedem Schema, ist jeweils durch punktirte Bindestriche angedeutet.

aus Atomen	Aeste oder Wurzelskelette: primäre	secundäre	terti
1	C		
2	C ⋮ C		
3	C | C ⋮ C	C C ⋰⋱ C	
4	C | C | C ⋮ C C C \ / C ⋮ C	C | C C ⋱⋰ C	C C ⋱⋮⋰ C
5	C | C | C | C ⋮ C C C \ / C | C ⋮ C C | C C \ / C ⋮ C C C C \ | / C ⋮ C	C | C | C C ⋱⋰ C C C \ / C C ⋱⋰ C C C | | C C ⋱⋰ C	C | C C ⋱⋮⋰ C

Für sechs Atome möge noch beispielsweise die numerische rechnung hinzugefügt werden.

Es können gebildet werden:

1. Primäre Aeste:
   aus jedem der acht Aeste mit fünf Atomen einer .... 8 Ae

2. Secundäre:
   a) Ein Ast aus einem Atom combinirt mit jedem der vier Aeste aus vier Atomen 4
   b) Ein Ast aus zwei Atomen combinirt mit jedem der zwei Aeste aus drei Atomen 2   6

3. Tertiäre:
   a) Zwei Aeste aus einem Atom combinirt mit je einem der zwei Aeste aus drei Atomen . . . 2
   b) Ein Ast aus einem Atom combinirt mit zwei Aesten aus zwei Atomen 1   3

Im Ganzen aus sechs Atomen . . . 17 Ae

die leicht auch nach ihrer Länge classificirt werden können. Die Anzahl aller möglichen Wurzelskelette, bis zu zehn Atomen, geordnet nach ihrer Länge und nach der Zahl ihrer Nebenäste, enthält folgende Zusammenstellung, von welcher auch noch weiterhin Anwendungen zu machen sein werden.

Anzahl der Aeste oder Wurzelskelette aus p Atomen Kohlenstoff

von der Länge	mit Nebenästen	$p=2$	3	4	5	6	7	8	9	10
2	1	1								
	2		1							
	3			1						
3	1		1	1	1					
	2			1	2	2	2	1	1	
	3				1	2	3	3	3	3
4	1			1	2	4	4	5	4	4
	2				1	3	8	13	22	29
	3					1	3	9	17	34
5	1				1	3	8	15	27	43
	2					1	4	13	32	74
	3						1	4	14	38
6	1					1	4	13	32	73
	2						1	5	20	57
	3							1	5	20
7	1						1	5	19	57
	2							1	6	26
	3								1	6
8	1							1	6	26
	2								1	7
	3									1
9	1								1	7
	2									1
10	1									1
Im Ganzen		1	2	4	8	17	39	89	211	507

Aus den Wurzelskeletten lassen sich nun auch alle möglichen vollständigen Molecularskelette zusammensetzen und dabei zählen. Um zuerst alle Skelette aus n Kohlenstoffatomen ohne Mittelatom zu finden, theile man die n Atome auf jede mögliche Art in zwei Theile, p und q, und combinire jeden der Aeste, die nach Vorstehendem aus p Atomen gebildet werden können, mit jedem der Aeste von derselben Länge, welche aus q Atomen entstehen können. Um alsdann die Zahl der Molecülskelette mit einem Mittelatom zu finden, theile man $n-1$ Atome auf jede mögliche Art in zwei, drei und vier Theile, bilde aus jedem dieser Theile jede mögliche Astform und hänge jede mögliche Combination dieser Aeste an das Mittelatom an, wobei nur zu beachten ist, dass nicht ein Ast allein länger sein darf als alle anderen, dass vielmehr mindestens die beiden längsten Aeste gleich lang sein müssen. Als Beispiel möge die Berechnung der Molecülskelette aus 7 Atomen dienen:

A) Molecülskelette ohne Mittelatom. 7 Atome können getheilt werden in:

1) 6 + 1: keine Combination mit gleich langen Aesten ist möglich —
2) 5 + 1: „ „ „ „ „ „ „ „ —
3) 4 + 3: a) von der Länge 3 sind 1 Ast aus 3 Atomen und 2 Aeste aus 4 Atomen möglich, giebt Combinationen 2
b) von der Länge 2: 1 Ast aus 3 Atomen und 1 Ast aus 4 Atomen, giebt Combinationen 1

Also ohne Mittelatom im Ganzen 3

B) Molecülskelette mit Mittelatom. 7 — 1 = 6 Atome können getheilt werden in:

1) 5 + 1: keine Combination mit gleich langen Aesten . . . . . . —
2) 4 + 2: Astlänge 2, Combinationen 1
3) 3 + 3: a) Astlänge 3, Combinationen 1
b) „ 2, „ 1
4) 4 + 1 + 1: keine Combination mit zwei gleichen längsten Aesten möglich . . . . —
5) 3 + 2 + 1: grösste Astlänge 2, Combinationen 1
6) 2 + 2 + 2: „ „ 2, „ 1
7) 3 + 1 + 1 + 1: keine Combination mit zwei gleichen längsten Aesten möglich . . . . —
8) 2 + 2 + 1 + 1: grösste Astlänge 2, Combinationen 1

Mit Mittelatom im Ganzen 6

Alles in Allem können also aus 7 Kohlenstoffatomen 9 verschiedene Molecülskelette gebildet werden. Für alle Atomzahlen von 1 bis 13 giebt die folgende kleine Tabelle die Anzahl der möglichen Skelette:

$n =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ohne Mittelatom	0	1	0	1	1	3	3	9	15	38	73	174	379
Mit Mittelatom .	1	0	1	1	2	2	6	9	20	37	86	183	419
Im Ganzen . .	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	357	798

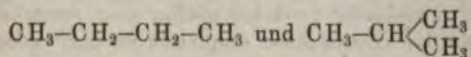
263. Ein jedes solches Molecülskelett hat, wie schon bemerkt, noch $2n + 2$ freie Valenzen, die zum Zusammenhalt nicht nothwendig sind. Wenn diese durch Atome eines einwerthigen Elementes, z. B. durch Wasserstoff besetzt werden, so entstehen aus allen Skeletten mit gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome Molecüle von gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedener Atomverkettung. Ob nun die wirklich beobachteten Verschiedenheiten in den chemischen und physikalischen Eigenschaften gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe von gleichem Moleculargewichte durch eine solche verschiedenartige Verkettung der Kohlenstoffatome erklärt werden darf, kann zunächst durch Vergleichung der Anzahl beobachteter mit der Anzahl der theoretisch möglichen Isomeriefälle geprüft werden. Dabei ergiebt sich in der That, dass wenigstens bei kleinerem Kohlenstoffgehalte die Zahl der bekannten Isomeren genau mit der Theorie übereinstimmt. Man kennt nur ein Methan (CH_4), ein Aethan (C_2H_6) und ein Propan (C_3H_8). Dagegen sind zwei Butane (C_4H_{10}) und drei Pentane (C_5H_{12}) mit deutlich verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften bekannt. Den fünf theoretisch möglichen Isomeriefällen, welche der Formel C_6H_{14} entsprechen, stehen jedoch nur vier beobachtete Hexane gegenüber und ebenso sind statt neun bisher nur vier Heptane, C_7H_{16}, bekannt. Bei noch höherem Kohlenstoffgehalt, wo die theoretisch möglichen Isomeriefälle rasch immer zahlreicher werden, ist mit Sicherheit keine erhebliche Zahl isomerer Kohlenwasserstoffe mehr beobachtet. Daran ist wohl zum grössten Theil unsere noch unvollkommene Bekanntschaft mit diesen Verbindungen schuld. Vielleicht aber entspricht auch nicht jede der denkbaren Verkettungsarten einer existenzfähigen Verbindung, oder nicht jede bedingt in den Eigenschaften der betreffenden Verbindungen hinreichend grosse Unterschiede, um sie von anderen unterscheiden und trennen zu können. Aber wie dem auch sei, es genügt zu constatiren, dass in keinem Falle mehr isomere Kohlenwasserstoffe beobachtet wurden als die Theorie zulässt.

264. Wenn somit die Anzahl isomerer Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung der beabsichtigten Erklärung der Isomerie durch verschiedene Atomverkettung nicht widerspricht, so entsteht die weitere Frage, ob für jede einzelne unter bekannten isomeren Verbindungen nach deren Eigenschaften eine der möglichen Verkettungsarten angenommen werden darf und welche. Man kann wohl nicht bezweifeln, dass im Allgemeinen sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung von der Constitution ihres Molecüls abhängen werden. Für die physikalischen Eigenschaften konnte man die Art dieser Abhängigkeit noch nicht theoretisch entwickeln und dieselbe daher auch nicht ohne Weiteres benutzen, um auf die Atomverkettung zu schliessen. Es wird vielmehr zunächst nöthig sein, umgekehrt an Verbindungen mit bekannter Constitution empirisch zu ergründen, ob wirklich ein Zusammenhang zwischen der Atomverkettung und den physikalischen Eigenschaften besteht und welcher Art derselbe ist. — Die chemischen Eigenschaften einer Verbindung dagegen müssen, soweit sie nicht von der Natur der Bestandtheile bedingt sind, auf die Constitution zurückgeführt werden können, und namentlich müssen die Zersetzungen und Umsetzungen, welche eine Verbindung erleiden kann, ihre Bildungsweisen

und ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen in einem theoretisch erkennbaren Zusammenhange zur Atomverkettung stehen. Zersetzungen und Umsetzungen sind als ein Zerreissen der bestehenden Atomverkettung aufzufassen. Die Zusammensetzung der entstehenden Theile des Molecüls muss daher von dessen Constitution und von der Stelle, an welcher die Bindung gelöst wird, abhängen. Bei der Bildung einer Verbindung aus einfacheren Bestandtheilen wird das Molecül aus seinen Theilen aufgebaut und die Zusammensetzung dieser Theile muss dabei zu erkennen sein. Die Analogien endlich und die genetischen Beziehungen verschiedener Verbindungen unter einander müssen auf ähnlicher Verkettung der Molecüle oder gewisser Theile derselben beruhen. Alle chemischen Eigenschaften dieser Art müssen daher in der Verkettungsformel einer Verbindung bereits ausgedrückt sein. Die Atomverkettungslehre und die Formeln, durch welche wir die Constitution von Verbindungen angeben, bezwecken ja im Grunde nicht mehr und nicht weniger, als die chemischen Eigenschaften in kurzer übersichtlicher Weise zu beschreiben. Die Formeln, welche die Atomverkettung des Molecüls oder auch nur den atomistischen Zusammenhang einzelner Theile derselben darstellen, werden in diesem Sinne als rationelle Formeln bezeichnet, im Gegensatz zu den empirischen Formeln, welche nur die stöchiometrische Zusammensetzung und vielleicht das Moleculargewicht angeben.

265. Die bekannten Bildungsweisen der isomeren gesättigten Kohlenwasserstoffe bieten einige Beispiele, welche die Beziehungen zur Atomverkettung erläutern und bestätigen. Man kann die kohlenstoffreicheren dieser Kohlenwasserstoffe künstlich darstellen, auf einem Wege, der in allen Fällen gangbar zu sein scheint, indem man auf die Jodsubstitutionsproducte der niedrigen Homologen, oder was dasselbe ist, auf die Jodide der sogenannten Alkoholradicale, Zink oder Natrium unter geeigneten Umständen einwirken lässt. Den Vorgang kann man so auffassen, als ob das Jod herausgenommen würde, als ZnJ_2 oder NaJ, während die Reste je zweier Molecüle mit den frei gewordenen Valenzen sich unter einander vereinigten. Durch die Bestimmung des Moleculargewichtes lässt sich constatiren, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molecül der neuen Verbindung dieser Anschauung entspricht.

Auf diese Weise entsteht z. B. aus Methyljodid, CH_3J, das Aethan, C_2H_6 oder $CH_3—CH_3$, und aus dem Aethyljodid, C_2H_5J, welches als Substitutionsproduct des Aethans anzusehen ist, ein Butan, C_4H_{10}, dessen Molecül nach dieser Entstehungsweise aus zweimal der Atomgruppe C_2H_5 zusammengesetzt ist. Von den beiden theoretisch möglichen Constitutionsformeln für einen Kohlenwasserstoff C_4H_{10}, nämlich:

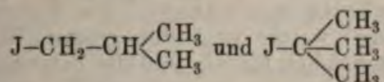


$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \text{ und } CH_3{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

kann aber in der That die erste durch Lösung der mittleren Bindung in zweimal C_2H_5 zerlegt werden. Diese Formel ist daher dem aus Aethyljodid gewonnenen Butan beizulegen. Ob die zweite Formel für das isomere Butan passt, welches man ausserdem kennt, muss durch andere Beobachtungen entschieden werden. — Wenn man dieselbe Methode auf

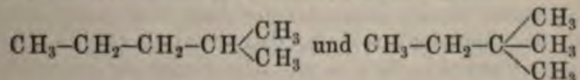
das Jodsubstitutionsproduct des Propans, C_3H_7J, anwendet, so entsteht ein Hexan, C_6H_{14}, dessen Molecül ebenfalls aus zwei gleichen Aesten mit je drei Atomen zusammengesetzt sein muss. Unter den möglichen Constitutionsformeln für C_6H_{14} finden sich zwei, welche dieser Bedingung genügen: nämlich eine mit unverzweigter Kohlenstoffkette, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, und eine mit zwei gleich verzweigten Aesten, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH_2-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Es giebt aber in der That zwei isomere Propyljodide (§. 266), und aus jedem kann ein Hexan dargestellt werden, welche beide von einander von den übrigen bekannten Hexankohlenwasserstoffen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften bestimmt verschieden sind. Jede der obigen Formeln entspricht somit wirklich einer bekannten Verbindung. Welcher die eine, welcher die andere Formel zugeschrieben werden darf, muss wieder durch andere Beobachtungen, die zugleich über die Ursache der Isomerie der beiden Propyljodide Aufschluss geben, entschieden werden (vergl. §. 272). Es ergiebt sich dabei, dass die Verbindung von der ersten Formel aus dem sogenannten normalen Propyljodid, die von der zweiten aus dem sogenannten Isopropyljodid entsteht.

Unterwirft man der Behandlung mit Natrium oder Zink eine Mischung zweier Jodverbindungen von Alkoholradicalen mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte, so entstehen Kohlenwasserstoffe, deren Molecül sich in ungleiche Aeste theilen lassen muss. Aus C_2H_5J und C_4H_9J z. B. kann sich nur ein Hexan bilden, dessen Constitutionsformel sich zusammengefasst schreiben lassen muss: $C_2H_5-C_4H_9$. Die eine der obigen Hexanformeln $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ genügt dieser Bedingung nicht. Das ententsprechende aus Isopropyl darstellbare Hexan muss daher bestimmt verschieden sein von den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14}, die aus Aethyljodid und einem Butyljodid entstehen können. So weit die Beobachtungen reichen, wird diese Folgerung auch bestätigt. — Die anderen vier möglichen Constitutionsformeln für C_6H_{14} können in der angegebenen Weise zusammengefasst werden und man kennt auch vier isomere Jodide von der Formel C_4H_9J, aus denen sich ohne Zweifel die entsprechenden Hexane darstellen liessen. Ausgeführt ist der Versuch nur mit zweien, deren Constitution nach anderen Erfahrungen durch die Formeln



$$J-CH_2-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \text{ und } J-C\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

dargestellt wird. Die Formeln der entsprechenden Hexane müssen danach



$$CH_3-CH_2-CH_2-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \text{ und } CH_3-CH_2-C\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

geschrieben werden. Beide sind, wie nach diesen Formeln so auch nach ihren Eigenschaften, deutlich von den aus den Propyljodiden entstandenen Hexankohlenwasserstoffen verschieden.

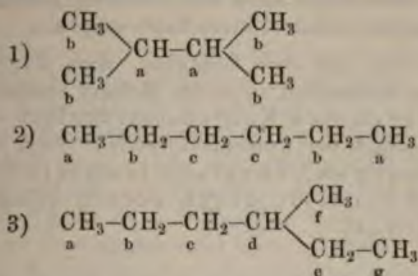
Diese Beispiele lassen wohl genugsam erkennen, welcher Art die Beziehungen zwischen der Atomverkettung und den Bildungsweisen einer

Kohlenwasserstoffverbindung sind. Jede Synthese kohlenstoffreicher aus kohlenstoffärmeren Verbindungen giebt an, wie das Kohlenstoffskelett eines Moleculs der ersteren sich aus zwei Aesten zusammensetzen lässt, deren jeder eine bekannte Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält. Wenn dazu noch die Verkettung der Kohlenstoffatome in den Aesten bekannt ist, so ist es auch die Constitution des ganzen Moleculs. — Freilich ist dabei die Voraussetzung gemacht, dass bei den Reactionen, durch welche die Synthese zu Stande kommt, die Verkettung der Atome innerhalb der zusammengefügten Aeste sich nicht ändert (vergl. §. 280). Ob diese Voraussetzung zulässig ist, muss in jedem einzelnen Falle durch die Erfahrung geprüft werden, indem man die vermuthliche Constitutionsformel noch mit anderen chemischen Eigenschaften, welche sich bei verschiedenartigen Zersetzungen oder Umsetzungen zeigen, vergleicht.

Eine Zersetzung in kohlenstoffärmere Verbindungen ist bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen nur sehr schwierig oder doch nur durch sehr energische Reactionen, welche die Molecüle vollständig zerstören, wie z. B. durch Verbrennung, zu Stande zu bringen. Aus solchen Zersetzungen ist aber natürlich auf die Atomverkettung kein Schluss mehr möglich. Die Umsetzungen dagegen und die Derivate, welche dabei entstehen, sind sehr lehrreich in Bezug auf die Constitution der Kohlenwasserstoffe; allein es kommt dabei meistens noch ein Umstand in Betracht, welcher die Theorie complicirt.

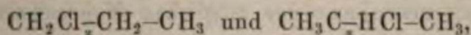
266. Durch Sättigen aller noch freien Valenzen eines beliebig verketteten Kohlenstoffskeletts mit gleichartigen einwerthigen Atomen, z. B. mit Wasserstoff, kann nicht mehr als eine Art von Molecülen entstehen. Die möglichen Unterschiede können in diesem Falle nur durch die Verkettung der Kohlenstoffatome bedingt sein. Die übrigen einwerthigen Atome lassen sich nur in einer Weise angeordnet denken. Die Kohlenwasserstoffe bieten ein Beispiel für diesen einfachsten Fall; darum sind die bisherigen Betrachtungen auf diese beschränkt geblieben. Sie haben gelehrt, dass in der That nicht mehr Isomerien beobachtet werden als die Theorie zulässt. Sobald aber ein Theil der Wasserstoffatome durch andere einwerthige Atome oder Atomgruppen (z. B. durch Cl, Br, J, Fl, OH, CN, NO_2 etc.) ersetzt wird, findet man bei gleichem Kohlenstoffgehalt eine grössere Anzahl von Isomerien als vorher. Die Theorie lässt aber auch eine Ursache erkennen, welche jetzt eine grössere Mannigfaltigkeit bedingen kann. Es ist nämlich für das Bild der entstehenden Formel nicht immer gleichgültig, welches der gleichartigen Wasserstoffatome man sich in der Constitutionsformel eines Kohlenwasserstoffs durch ein anderes Atom, z. B. durch Cl, ersetzt denkt. Denn die einzelnen Wasserstoffatome sind an Kohlenstoffatome gebunden, welche durch die Art der Verkettung von einander verschieden sind. Die Endatome unterscheiden sich von den inneren Atomen des Molecüls und die letzteren sind noch weiter unterscheidbar nach der Anzahl und Art der Aeste, die von ihnen ausgehen. Je nachdem man sich ein H durch ein Cl an dem einen oder dem anderen Kohlenstoffatom ersetzt denkt, können daher verschiedene Formeln für das Chlorsubstitutionsproduct desselben Kohlenwasserstoffs entstehen. In den folgenden Formeln sind die verschiedenartigen Kohlenstoffatome

zur leichteren Orientirung mit verschiedenen Buchstaben bezeichnet. Man übersieht dadurch sogleich, dass in der ersten der Formeln die beiden mittleren (a) von den vier Endatomen (b) verschieden sind. In der zweiten haben je die beiden mittelsten (c), die beiden zunächst daran hängenden (b) und die beiden Endatome (a) verschiedene Stellung zu den übrigen, und in der dritten Formel endlich steht jedes Atom in anderer Beziehung zu den übrigen:



Aus der ersten Formel können daher durch Ersetzen eines der verschiedenen Wasserstoffatome durch Cl zwei, aus der zweiten drei und aus der dritten sieben neue Formeln gebildet werden, die nicht mit einander zu verwechseln sind.

Die Unterschiede, welche durch diese Formeln illustrirt werden, müssen sich aber nothwendig mindestens in gewissen chemischen Eigenschaften fühlbar machen, ebenso gut wie die Unterschiede in der Verkettung der Kohlenstoffatome. Denn denkt man sich z. B. zwei Molecüle, die nach folgenden Formeln constituirt sind:



beide an derselben Stelle, zwischen dem ersten und zweiten Atom (bei z), durch irgend eine Reaction zerrissen, und die frei gewordenen Valenzen durch Wasserstoff gesättigt, so resultirt im ersten Falle ein Molecül Chlormethyl, CH_3Cl, und ein Molecül Aethan, CH_3-CH_3, weil das Chloratom an dem vereinzelt losgetrennten Kohlenstoffatom haftet; im anderen Falle dagegen ein Molecül Methan, CH_4, und ein Molecül Chloräthyl, CH_2Cl-CH_3, weil das Chloratom mit einem der beiden zusammenhängenden Kohlenstoffatome verbunden ist. Aehnliche Unterschiede müssen sich aber auch bei anderen ähnlichen Vorgängen zeigen.

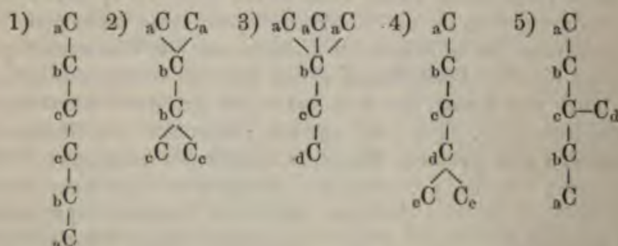
Es möge sogleich hinzugefügt werden, dass die Zahl solcher Isomeren sich noch mehr vergrössern kann, wenn mehr als ein H durch Cl ersetzt ist. Denn dadurch, dass an ein Kohlenstoffatom eines Molecülskeletts ein Chloratom gebunden ist, während alle anderen nur mit Wasserstoff gesättigt sind, ist dieses eine Kohlenstoffatom schon vor den übrigen ausgezeichnet, namentlich auch vor denen, die sich durch die Art der Verkettung nicht von ihm unterscheiden. Für ein zweites Chloratom ergiebt sich daraus unter Umständen eine grössere Mannigfaltigkeit der möglichen Stellungen als für das erste. So ist z. B., um den einfachsten Fall anzuführen, aus der Formel CH_3-CH_3 des Aethans nur ein Substitutionsproduct mit einem Cl abzuleiten: CH_2Cl-CH_3. Aus dieser einen Formel des Mono-

chloräthans können aber zwei verschiedene Formeln für ein Dichloräthan entstehen, da das zweite Chloratom noch ein zweites H entweder an demselben Kohlenstoffatom ersetzen kann, welches schon das erste Cl gebunden hält: $CHCl_2-CH_3$; oder an dem anderen Kohlenstoffatom, so dass das Molecül aus zwei gleich zusammengesetzten Theilen bestehend erscheint: CH_2Cl-CH_2Cl. Die entsprechenden Verbindungen müssen sich in ähnlicher Weise von einander unterscheiden, wie in dem vorhergehenden Beispiel, und man kennt auch wirklich zwei Verbindungen von der Formel $C_2H_4Cl_2$, welche solche Unterschiede zeigen.

Man erkennt also aus dem Gesagten, dass die Stellung der Atome, die neben Kohlenstoff in einem Molecül enthalten sind, gegen einander und gegen das Kohlenstoffskelett — oder wie man sich auszudrücken pflegt, der „chemische Ort“ jener Atome —, sobald sie nicht alle gleichartig sind, ebenfalls Isomerie bedingen kann, welche von der Isomerie durch verschiedene Verkettung zu unterscheiden ist.

267. Die Anzahl aller theoretisch möglichen sogenannten Monosubstitutionsproducte eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, d. h. aller möglichen Isomerien von der Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}X$, wo X irgend ein von den übrigen verschiedenes einwerthiges Atom oder Radical bedeutet, ist durch die Betrachtungen des §. 262 bereits festgestellt. Denn man kann in dem Molecül einer solchen Verbindung dasjenige Kohlenstoffatom, an welches der ungleichartige Bestandtheil X gebunden ist, als Wurzelatom eines Wurzelskeletts ansehen, dessen übrige freie Valenzen mit den gleichartigen Wasserstoffatomen gesättigt sind. Man erkennt daraus, dass aus jedem möglichen Wurzelskelett mit n Kohlenstoffatomen die Constitutionsformel eines der möglichen Monosubstitutionsproducte gebildet werden kann.

Es sind also z. B. nach der Tabelle der Wurzelskelette in §. 262 17 verschiedene Constitutionsformeln für die Verbindung $C_6H_{13}Cl$ möglich. Man kann sich auch leicht überzeugen, dass eben so viele aus den fünf möglichen Constitutionsformeln für das Hexan, C_6H_{14}, durch Substitution von Cl an Stelle von H abgeleitet werden können, wenn man die gebührende Rücksicht auf die Verschiedenheiten in der Bindung der einzelnen Kohlenstoffatome nimmt. Die Molecülskelette, welche den fünf möglichen Hexanformeln entsprechen, sind im Folgenden aufgezeichnet und dabei die verschiedenartig gebundenen Kohlenstoffatome wieder durch verschiedene Buchstaben markirt.



Man übersieht dadurch sogleich, dass aus der ersten Formel drei, aus der zweiten zwei, aus der vierten fünf, und aus der fünften vier verschiedene Formeln für ein Monosubstitutionsproduct gebildet werden können. In der dritten Formel sind zwar vier verschieden gebundene Kohlenstoffatome vorhanden, von denen jedoch eines keine Affinität für H oder Cl mehr frei hat, da es vier andere Kohlenstoffatome festhält. Es bleiben also nur drei mögliche Stellungen des Chloratoms übrig und im Ganzen hat man, wie schon vorher berechnet wurde, 17 verschiedene Formeln, die nicht mit einander verwechselt werden können.

Man pflegt die Monosubstitutionsproducte $C_nH_{2n+1}X$ (namentlich die Alkohole, wo X = OH ist) einzutheilen in primäre, secundäre und tertiäre, je nachdem das Kohlenstoffatom, an welchem ein H durch einen anderen Bestandtheil ersetzt ist, mit einem, zwei oder drei anderen Kohlenstoffatomen in directer Verbindung steht. Dies entspricht genau der Eintheilung der Aeste in §. 262. Man kann daher aus der Tabelle der Aeste nicht nur die Gesammtzahl aller möglichen isomeren Monosubstitutionsproducte von gleicher Zusammensetzung ablesen, sondern auch, wie viele derselben in jede der drei genannten Abtheilungen gehören. Die folgende Tabelle giebt eine bessere Uebersicht über diese Zahlen.

Anzahl isomerer Monosubstitutionsproducte $C_nH_{n+1}X$.

n	primäre	secundäre	tertiäre	im Ganzen
1	1	—	—	1
2	1	—	—	1
3	1	1	—	2
4	2	1	1	4
5	4	3	1	8
6	8	6	3	17
7	17	15	7	39
8	39	33	17	89
9	89	82	40	211
10	211	194	102	507

Die vergrösserte Mannigfaltigkeit in dem jetzt betrachteten Falle macht es begreiflicherweise noch unwahrscheinlicher, alle theoretisch möglichen Verbindungen auch wirklich dargestellt zu sehen, und es bleibt in der That die Zahl der beobachteten Isomerien bei den Monosubstitutionsproducten noch mehr hinter der theoretischen Zahl zurück als bei den Kohlenwasserstoffen. Aber wieder wird nirgends die theoretische Anzahl überschritten und bei niedrigerem Kohlenstoffgehalt findet gleichfalls genaue Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der berechneten Zahl statt. Dem Aethan entsprechend hat bisher immer nur ein Substitutionsproduct, $C_2H_5X^I$, dargestellt werden können, welcher einwerthige Bestandtheil auch eingeführt wird und woher die Verbindungen auch

stammen mögen. Das Propan, C_3H_8, dagegen liefert zwei Verbindungen $C_3H_7X^I$ und den beiden Butanen, C_4H_{10}, entsprechen vier bekannte Isomere $C_4H_9X^I$. Genau, wie es die Theorie verlangt, wächst also die Zahl der Isomeren, wenn man von diesen Kohlenwasserstoffen zu den Monosubstitutionsproducten übergeht. — Man kann auch direct durch den Versuch nachweisen, dass mehrere isomere Substitutionsproducte demselben Kohlenwasserstoff entstammen. Lässt man z. B. Chlor auf Propan einwirken, so entstehen neben einander beide Chlorpropyle, C_3H_7Cl, und wenn man dieselben auf beliebigen Wegen rein darstellt und umgekehrt das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzt (was durch nascirenden Wasserstoff sehr leicht geschehen kann), so erhält man aus beiden ein und dasselbe Propan. Die Erklärung der Isomerie der Monosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe durch die verschiedene relative Stellung des substituirenden Bestandtheils harmonirt sonach bestens mit den bekannten Thatsachen.

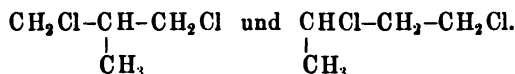
268. Es ist nicht schwer, auch die Anzahl der Isomerien zu berechnen für den Fall, dass mehr oder mancherlei andere einwerthige Bestandtheile an Stelle von Wasserstoff in eine gesättigte Kohlenstoffverbindung eintreten.

Ein Molecül von der Formel $C_nH_{2n}Cl_2$ z. B. kann man sich immer zusammengesetzt denken aus einer einfachen Kette von Kohlenstoffatomen, welche die beiden Chloratome mit einander verbindet, und aus Aesten, die an dieser Kette angehängt sind, gebildet aus den übrigen Kohlenstoffatomen. Man kann daher auch umgekehrt alle möglichen Constitutionsformeln für Molecüle von jener Zusammensetzung aufbauen und zählen, indem man zunächst die beiden Chloratome durch eine Kette von m Kohlenstoffatomen verbindet, wo m successive 1 (beide Cl an einem C) 2, 3 bis n zu setzen ist, und dann jeweils die übrigen n — m Kohlenstoffatome, auf jede mögliche Weise in Aeste vertheilt, in jeder möglichen Ordnung an jene Kette anhängt. Man findet so z. B. für $C_3H_6Cl_2$ 4, für $C_4H_8Cl_2$ 10, für $C_5H_{10}Cl_2$ 21 und für $C_6H_{12}Cl_2$ 50 theoretisch mögliche Isomere. Wenn man sich erinnert, dass die 50 Constitutionsformeln für die Zusammensetzung $C_6H_{12}Cl_2$ aus nur fünf verschiedenen Formeln für C_6H_{14} sich herleiten und dass auch nur 17 isomere Monosubstitutionsproducte möglich sind, so erkennt man, wie beträchtlich die Anzahl der Isomerien durch die mögliche Verschiedenheit in der relativen Stellung der beiden Chloratome gegen einander vergrössert wird.

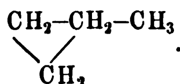
Wenn mehr als zwei Wasserstoffatome durch einen anderen einwerthigen Bestandtheil ersetzt werden, so kann die Anzahl der Isomeren noch mehr wachsen, aber selbstverständlich nur, so lange nicht mehr als die Hälfte aller Wasserstoffatome ausgetauscht ist. Die Anzahl der Isomeren für die Zusammensetzung $C_nH_aCl_b$ muss ebenso gross sein als für die Zusammensetzung $C_nH_bCl_a$, weil diese Anzahl nicht davon abhängt, von welchen der beiden Bestandtheile mehr Atome vorhanden sind, sondern nur davon, dass ein bestimmter Theil der einwerthigen Atome von den übrigen verschieden ist. Unter den möglichen Constitutionsformeln für die Chlorsubstitutionsproducte des Aethans findet sich nur eine für C_2Cl_6, entsprechend der einen für C_2H_6, ferner je eine für C_2H_5Cl und C_2HCl_5, und je zwei für $C_2H_4Cl_2$ und $C_2H_2Cl_4$, und endlich zwei für $C_2H_3Cl_3$

Genau in dieser Zahl, nicht mehr und nicht weniger, hat man die Chlorsubstitutionsproducte des Aethans auch wirklich darstellen können.

Es möge hier hinzugefügt werden, dass man durch die gleichen Rechnungen auch die Anzahl der Isomerien bei ungesättigten Verbindungen mit doppelter oder ringförmiger Bindung ermitteln kann. Unter den oben erwähnten 50 Constitutionsformeln für $C_6H_{12}Cl_2$ finden sich 13, in welchen die beiden Chloratome an direct verbundene (benachbarte) Kohlenstoffatome gebunden sind. Wenn man in diesen Formeln die Chloratome herausgenommen und die Kohlenstoffatome vermittelst der frei gewordenen Valenzen nochmals verbunden denkt, so entstehen 13 Constitutionsformeln für die Zusammensetzung C_6H_{12} mit doppelter Kohlenstoffbindung. — Verfährt man ebenso mit den 23 Formeln für $C_6H_{12}Cl_2$, welche die beiden Chloratome an zwei nicht benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, so entstehen weitere Constitutionsformeln für die Zusammensetzung C_6H_{12}, in welchen 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatome ringförmig gebunden sind. Es ist dabei aber zu beachten, dass diese nicht mehr alle von einander verschieden sind, wie man an einem einfacheren Beispiel leicht erkennen kann. An eine offene Kette aus drei Kohlenstoffatomen kann ein Ast in zwei verschiedenen Stellungen angehängt werden, an das mittlere oder an eines der beiden Endatome. Man hat daher z. B. die beiden von einander verschiedenen Formeln



Sobald aber die Kette ringförmig geschlossen wird, vermittelst der beiden Valenzen, welche in diesen Formeln mit Cl gesättigt erscheinen, so entsteht aus beiden nur eine Formel:



In Folge dieses Umstandes resultiren aus 23 Formeln für die Zusammensetzung $C_6H_{12}Cl_2$ nur 12 verschiedene Formeln mit ringförmiger Bindung. Im Ganzen erhält man also 25 Constitutionsformeln für einen scheinbar ungesättigten Kohlenwasserstoff, C_6H_{12}, mit mehrfacher oder ringförmiger Bindung, und mehr sind nicht möglich. — Die übrigen 14 Isomere der Formel $C_6H_{12}Cl_2$ enthalten die beiden Chloratome an einem Kohlenstoffatom, so dass die beiden Valenzen, die durch Herausnahme des Chlors frei würden, sich nicht gegen einander sättigen lassen. Man würde Formeln mit freien Valenzen an dem Kohlenstoff erhalten. Denkt man sich die beiden Cl aber durch ein O ersetzt, so erhält man die 14 verschiedenen Constitutionsformeln, welche für die Zusammensetzung $C_6H_{12}O$ möglich sind, wenn das Sauerstoffatom an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist.

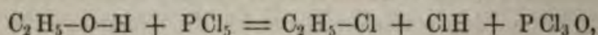
Wenn mehr als zwei verschiedenartige einwerthige Bestandtheile die freien Valenzen eines Kohlenstoffskeletts sättigen, so sind auch wieder mehr Isomerien möglich. Es sei in dieser Beziehung nur beispielsweise angeführt, dass sechs einwerthige Atome, die alle von einander verschieden sind, auf die sechs Valenzen zweier einfach verbundener Kohlenstoffatome in 10 verschiedenen Arten vertheilt werden können, während acht verschiedenartige Atome an drei einfach verbundenen Kohlenstoffatomen schon in

nicht weniger als 280 verschiedenen Weisen sich ordnen lassen. Es wäre überflüssig in allen diesen Fällen, wo sich solch' grosse Zahlen ergeben, die Zählung weiter fortzusetzen. Denn wir haben keine Aussicht, dieselbe durch die Zahl der beobachteten Isomeren controliren zu können, die immer weit hinter der theoretischen zurückbleibt. Wo die theoretisch mögliche Anzahl von Interesse ist, lässt sie sich nach den angedeuteten Principien stets ermitteln. Für die Atomverkettungslehre hat es vorläufig mehr Interesse, zu jeder bekannten Verbindung eine der theoretisch möglichen Constitutionsformeln auszusuchen, die zu ihren Eigenschaften passt. Wenn dies einmal für eine hinreichende Anzahl von Verbindungen geschehen ist, dann kann vielleicht die Vergleichung dieser Constitutionsformeln mit allen für die gleiche Zusammensetzung theoretisch möglichen Formeln zur Erkenntnis führen, welche Bedingungen eine der Atomverkettungslehre gemäss construirte Formel sonst noch erfüllen muss, um eine existenzfähige Verbindung darzustellen.

269. Bei den meisten und wichtigsten der Reactionen, welche den Zusammenhang zwischen Atomverkettung und chemischen Eigenschaften erkennen lassen, sind Verbindungen betheiligt, welche neben Kohlenstoff nicht nur einwerthige Elemente, sondern auch andere mehrwerthige, namentlich Stickstoff und vor Allem Sauerstoff enthalten. Jedes mehrwerthige Atom kann aber in einem Molecül nicht nur als abschliessendes Endglied enthalten sein, sondern es kann auch als Mittelglied oder zum Anheften besonderer Seitenketten dienen. Der Bau solcher Molecüle kann dadurch noch complicirter werden, als bei Gegenwart nur einwerthiger Elemente neben Kohlenstoff.

Es ist daher zweckmässig, zunächst das Wichtigste zu besprechen bezüglich der Art, wie Sauerstoff und Stickstoff mit den übrigen Bestandtheilen einer Kohlenstoffverbindung verkettet sein können, und wie man die Art dieser Verkettung zu ermitteln sucht. Dabei werden sich von selbst weitere Anhaltspunkte ergeben zur Beurtheilung der Verkettung in dem Kohlenstoffskelett.

Ein zweiwerthiges Sauerstoffatom kann im einfachsten Falle mit einer seiner Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden sein, während die zweite Valenz durch Wasserstoff oder durch andere Elemente gesättigt ist. Verbindungen, welche diese Auffassung zulassen, sind u. A. die sogenannten Alkohole, z. B. der gewöhnliche oder Aethylalkohol, $(C_2H_5)-O-H$. Dieselben zeigen in jeder Beziehung die Eigenschaften, welche die fragliche Atomverkettung erwarten lässt. Einem der Wasserstoffatome wird eine besondere Stellung zugeschrieben, da es nicht direct an Kohlenstoff gebunden ist, sondern nur durch Vermittelung des O im Molecül festgehalten wird, und dem entsprechend zeichnet sich auch wirklich eines der Wasserstoffatome der Alkohole vor den übrigen bei chemischen Vorgängen aus. Es kann z. B. leicht gegen Säureradicale ausgetauscht werden, indem sich Säureäther bilden, was für den übrigen Wasserstoff nicht möglich ist. Ersetzt man das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome, die damit gleichwerthig sind, indem man z. B. PCl_5 auf einen Alkohol einwirken lässt, nach der Reactionsgleichung:



$$C_2H_5-O-H + PCl_5 = C_2H_5-Cl + ClH + PCl_3O,$$

so erkennt man, dass das zweiwerthige Sauerstoffatom wirklich das eine ausgezeichnete Wasserstoffatom im Molecül festhält; denn die beiden Chloratome vermögen den Zusammenhalt nicht mehr in derselben Weise herzustellen, und das Molecül zerfällt jetzt in das Chlorid des Alkoholradicals C_2H_5Cl, welches nicht mehr die Fähigkeit besitzt, H gegen Säureradicale auszutauschen, und in ClH. — Das Alkoholradical und ein Wasserstoffatom sind durch das zweiwerthige Sauerstoffatom in derselben Weise indirect verbunden, wie die beiden Wasserstoffatome des Wassermolecüls. Dies fand schon früher (§. 135) darin seinen Ausdruck, dass man die Alkohole vom Typus Wasser ableitete durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch die Alkoholradicale, und die dort angeführte Entstehungsweise der Alkohole durch Einwirkung von Halogenverbindungen der Alkoholradicale auf Wasser bildet einen weiteren Beleg dafür, dass in dem Alkoholmolecül das Sauerstoffatom die Function als Bindeglied wirklich übernimmt.

Man kann aber auch in den Alkoholen, wie überhaupt in allen Verbindungen, welche durch Vermittelung von Sauerstoff gebundenen Wasserstoff enthalten, das einwerthige Radical Hydroxyl (OH) annehmen. Die Alkohole erscheinen dann als Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe und es folgt daraus, dass die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren unter den Alkoholen ebenso gross ist, als bei den übrigen Monosubstitutionsderivaten jener Kohlenwasserstoffe (§. 267). Diese Anzahl wird auch nirgends überschritten.

In dem Molecüle eines Kohlenwasserstoffs oder auch einer sonstigen Kohlenstoffverbindung kann man sich jedes Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt denken. Merkwürdigerweise aber gelingt die vollständige Ersetzung in Wirklichkeit nicht. Man findet, dass die Anzahl der Hydroxylgruppen in einem Molecül gewöhnlich nicht grösser werden kann, als die Anzahl der Kohlenstoffatome in demselben Molecül. Ausnahmen von dieser Regel zeigen sich nur in ganz wenigen Fällen bei Verbindungen, die von manchen Chemikern als moleculare angesehen werden. Man steht hier vor einer jener Grenzen der Verbindungsfähigkeit, die nicht durch den chemischen Werth der verbundenen Elemente, sondern durch andere Eigenschaften derselben bedingt sind.

270. Bei den niedrigsten Homologen der Alkoholreihe, dem Methylalkohol, ist nur eine Art der Bindung des Sauerstoffatoms denkbar. Dasselbe muss zwischen das Kohlenstoffatom und ein Wasserstoffatom eines Methanmolecüls, CH_4, eingeschaltet sein. Daraus kann man wiederholt schliessen, dass die höheren Homologen mit ähnlichen Eigenschaften gleiche Constitution hinsichtlich der Sauerstoffbindung besitzen. Theoretisch möglich ist aber schon bei zwei Kohlenstoffatomen eine andere Art der Bindung des Sauerstoffs für sonst gleiche Zusammensetzung. Das Sauerstoffatom kann zwischen die beiden Kohlenstoffatome, oder bei höherem Kohlenstoffgehalt zwischen zwei Kohlenstoffketten, eingeschaltet sein, so dass die Kohlenstoffatome nicht mehr alle durch ihre eigenen Affinitäten allein zusammengehalten werden. Verbindungen, welche eine solche Constitution vermuthen lassen, sind die Aether der Alkohole. Dieselben erwiesen sich schon früher (§. 135) dieser Auffassung gemäss als Substitutionsproducte des Wassers, in welchem beide H durch Alkoholradicale ersetzt sind. Sie enthalten kein Wasserstoffatom mehr, welches sich deutlich anders als

die übrigen verhält, und wenn man das Sauerstoffatom gegen 2 Cl austauscht, so entstehen zwei kohlenstoffhaltige Chlorverbindungen mit denjenigen Theilen des Molecüls, welche durch Vermittelung des Sauerstoffatoms zusammengehalten waren.

271. Wenn ein oder auch mehrere Sauerstoffatome in einem Molecül in der Art festgehalten sind, wie in den Alkoholen und Aethern angenommen wird, so kann immer noch daneben die Anzahl der einwerthigen Atome in demselben Molecül den Grenzwerth $2n + 2$ erreichen (§. 260). Aber der Sauerstoff kann noch in anderer Art gebunden sein, so dass der Grenzwerth für die Anzahl der einwerthigen Atome nicht mehr erreicht werden kann, indem nämlich das Sauerstoffatom mit beiden Affinitäten an ein bereits in sich zusammenhängendes Kohlenstoffskelett sich anheftet und also gleichzeitig die Stelle von zwei einwerthigen Atomen einnimmt.

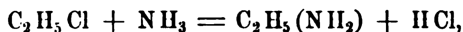
Der wichtigste Fall dieser Art ist der, dass ein O mit beiden Valenzen an ein und dasselbe C gefesselt ist. Eine Verbindung von solcher Constitution kann nicht mehr ohne Weiteres als Substitutionsproduct des Wassers angesehen werden, insofern der Sauerstoff nicht zwei getrennte Theile desselben verbindet. Sie enthält vielmehr, in ähnlicher Function wie die Alkohole und die Aether den Sauerstoff, das zweiwerthige Radical CO. Dasselbe kann auch entweder ein Wasserstoffatom mit einer kohlenstoffhaltigen Gruppe verbinden, wie man z. B. in dem Aldehyd, $CH_3{-}CO{-}H$, annimmt, oder aber es kann zwei Atomgruppen an einander ketten, wie man es sich in dem Aceton, $CH_3{-}CO{-}CH_3$, vorstellt. — Das zweiwerthige Sauerstoffatom trägt in solchem Falle nichts Wesentliches zu dem Zusammenhalt der übrigen Theile des Molecüls bei. Man kann es daher durch zwei einwerthige Chloratome ersetzen, ohne dass das Molecül sich spaltet. In der That entsteht bei der Einwirkung von PCl_5, durch die schon öfter erwähnte Reaction, aus Aldehyd, C_2H_4O, ein Chlorid, $C_2H_4Cl_2$, und aus Aceton entsprechend $C_3H_6Cl_2$, mit gleichem Kohlenstoffgehalte.

Ein Sauerstoffatom kann aber auch mit beiden Valenzen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome eines Kohlenstoffskeletts gebunden sein. Es entstehen alsdann die Formeln von Verbindungen, welche mit den soeben besprochenen isomer sind. Als Repräsentant derselben möge das Aethylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, genannt werden, welches mit dem Aldehyd isomer ist. Dasselbe liefert ebenfalls bei der Behandlung mit PCl_5 ohne Zerfall ein Chlorid, $C_2H_4Cl_2$, welches gleichfalls verschieden ist von dem aus Aldehyd gewonnenen. Mehr als die zwei angeführten Constitutionsformeln sind theoretisch für die Zusammensetzung C_2H_4O nicht möglich. Wie man hat entscheiden können, welche dem Aldehyd und welche dem Aethylenoxyd zukommt, wird später zu erörtern sein (§. 274).

Wenn ein Molecül mehrere Sauerstoffatome enthält, können diese in verschiedener Weise gebunden sein. Die Anzahl der gleichzeitig vorhandenen einwerthigen Atome giebt auch in diesem Falle Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Bindungsart. Wenn diese Anzahl den Grenzwerth $2n + 2$ erreicht, wie z. B. in dem Glycerin, $C_3H_8O_3$, und in vielen ähnlichen Verbindungen, so kann der Sauerstoff nur als OH vorhanden sein, oder zwei kohlenstoffhaltige Radicale verbindend. Wenn dagegen in einer Classe

von Verbindungen die Anzahl einwerthiger Atome stets kleiner ist als $2n + 2$, wie z. B. in den meisten sauerstoffhaltigen organischen Säuren, so ist anzunehmen, dass ein Theil des Sauerstoffs wenigstens in der Art gebunden ist, wie im Aldehyd oder Aethylenoxyd. Welche Bindung für die einzelnen Sauerstoffatome und welche Vertheilung derselben an dem Kohlenstoffskelett angenommen werden kann, muss die nähere Untersuchung lehren.

272. Viel verwickelter als bei den Verbindungen des Sauerstoffs sind die Verhältnisse bei den Verbindungen des Stickstoffs. Es soll hier darüber zunächst nur so viel gesagt werden, als für die Atomverkettung der Kohlenstoffverbindungen von allgemeinerem Interesse ist. Wir beschränken uns dabei auf diejenigen Verbindungen und Reactionen, in welchen der Stickstoff unbestritten dreiwerthig wirkt, und sehen vorläufig davon ab, dass derselbe auch anderen chemischen Werth äussern zu können scheint. Die Verbindungen des dreiwerthigen Stickstoffs lassen sich alle als Substitutionsproducte des Ammoniaks auffassen und verhalten sich auch sehr häufig dem Ammoniak ähnlich (vergl. §§. 136, 238). Sie können aber auch ebenso gut als Kohlenstoffverbindungen angesehen werden, in welche der Stickstoff mit einer oder mehreren Valenzen an Stelle von ebensovielen einwerthigen Elementen eingetreten ist, während seine übrigen Valenzen in beliebiger anderer Weise gesättigt sind (vergl. §§. 240 und 253). Es resultiren verschiedenartige Verbindungen, je nachdem die drei Affinitäten des Stickstoffatoms durch drei einwerthige Bestandtheile gesättigt sind, oder aber zwei oder drei derselben gleichzeitig durch einen zwei- oder dreiwerthigen Bestandtheil. Der wichtigste Fall in Bezug auf den Gegenstand dieses Capitels ist nun der, dass alle drei Valenzen eines Stickstoffatoms durch ein und dasselbe Kohlenstoffatom gesättigt werden. Die einfachste Verbindung von dieser Constitution kann genau auf demselben Wege dargestellt werden, wie die einfacheren Ammoniakderivate. Wie nämlich z. B. aus Aethylchlorid durch Einwirkung von Ammoniak Aethylamin entsteht nach der Reactionsgleichung:



$$C_2H_5Cl + NH_3 = C_2H_5(NH_2) + HCl,$$

d. h. durch Austausch des Radicals Aethyl, welches vorher mit Cl verbunden war, gegen ein H in NH_3, — so entsteht aus Trichlormethyl (Chloroform) Cyanwasserstoff nach der Gleichung:



$$CHCl_3 + NH_3 = CHN + 3HCl,$$

indem das dreiwerthige Radical $(CH)'''$ gegen die drei H des Ammoniakmolecüls oder, wenn man will, die drei Cl gegen das dreiwerthige N sich austauschen. In dem Radical Cyan, $C\equiv N$, hat nach dieser Bildungsweise das Stickstoffatom die Functionen von H_3 oder Cl_3 gegenüber dem Kohlenstoff übernommen, so dass noch eine Valenz des Kohlenstoffatoms verfügbar bleibt und die ganze Atomgruppe als einwerthig erscheint.

Das Radical Cyan kann nun, wie die Halogene, in Kohlenstoffverbindungen Wasserstoffatome ersetzen, welche an Kohlenstoff gebunden sind. Man hat dadurch ein Mittel, an ein Kohlenstoffskelett ein weiteres Kohlenstoffatom anzufügen. Die entstehenden Cyanverbindungen lassen sich auch leicht derartig umwandeln, dass sie den Stickstoff in einfacherer Weise gebunden enthalten oder dass derselbe ganz entfernt und

die übrigen verhält, und wenn man das Sauerstoffatom gegen 2 Cl austauscht, so entstehen zwei kohlenstoffhaltige Chlorverbindungen mit denjenigen Theilen des Molecüls, welche durch Vermittelung des Sauerstoffatoms zusammengehalten waren.

271. Wenn ein oder auch mehrere Sauerstoffatome in einem Molecül in der Art festgehalten sind, wie in den Alkoholen und Aethern angenommen wird, so kann immer noch daneben die Anzahl der einwerthigen Atome in demselben Molecül den Grenzwerth $2n + 2$ erreichen (§. 260). Aber der Sauerstoff kann noch in anderer Art gebunden sein, so dass der Grenzwerth für die Anzahl der einwerthigen Atome nicht mehr erreicht werden kann, indem nämlich das Sauerstoffatom mit beiden Affinitäten an ein bereits in sich zusammenhängendes Kohlenstoffskelett sich anheftet und also gleichzeitig die Stelle von zwei einwerthigen Atomen einnimmt.

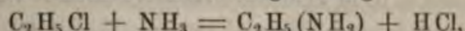
Der wichtigste Fall dieser Art ist der, dass ein O mit beiden Valenzen an ein und dasselbe C gefesselt ist. Eine Verbindung von solcher Constitution kann nicht mehr ohne Weiteres als Substitutionsproduct des Wassers angesehen werden, insofern der Sauerstoff nicht zwei getrennte Theile desselben verbindet. Sie enthält vielmehr, in ähnlicher Function wie die Alkohole und die Aether den Sauerstoff, das zweiwerthige Radical CO. Dasselbe kann auch entweder ein Wasserstoffatom mit einer kohlenstoffhaltigen Gruppe verbinden, wie man z. B. in dem Aldehyd, CH_3–CO–H, annimmt, oder aber es kann zwei Atomgruppen an einander ketten, wie man es sich in dem Aceton, CH_3–CO–CH_3, vorstellt. — Das zweiwerthige Sauerstoffatom trägt in solchem Falle nichts Wesentliches zu dem Zusammenhalt der übrigen Theile des Molecüls bei. Man kann es daher durch zwei einwerthige Chloratome ersetzen, ohne dass das Molecül sich spaltet. In der That entsteht bei der Einwirkung von PCl_5, durch die schon öfter erwähnte Reaction, aus Aldehyd, C_2H_4O, ein Chlorid, $C_2H_4Cl_2$, und aus Aceton entsprechend $C_3H_6Cl_2$, mit gleichem Kohlenstoffgehalte.

Ein Sauerstoffatom kann aber auch mit beiden Valenzen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome eines Kohlenstoffskeletts gebunden sein. Es entstehen alsdann die Formeln von Verbindungen, welche mit den soeben besprochenen isomer sind. Als Repräsentant derselben möge das Aethylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, genannt werden, welches mit dem Aldehyd isomer ist. Dasselbe liefert ebenfalls bei der Behandlung mit PCl_5 ohne Zerfall ein Chlorid, $C_2H_4Cl_2$, welches gleichfalls verschieden ist von dem aus Aldehyd gewonnenen. Mehr als die zwei angeführten Constitutionsformeln sind theoretisch für die Zusammensetzung C_2H_4O nicht möglich. Wie man hat entscheiden können, welche dem Aldehyd und welche dem Aethylenoxyd zukommt, wird später zu erörtern sein (§. 274).

Wenn ein Molecül mehrere Sauerstoffatome enthält, können diese in verschiedener Weise gebunden sein. Die Anzahl der gleichzeitig vorhandenen einwerthigen Atome giebt auch in diesem Falle Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Bindungsart. Wenn diese Anzahl den Grenzwerth $2n + 2$ erreicht, wie z. B. in dem Glycerin, $C_3H_8O_3$, und in vielen ähnlichen Verbindungen, so kann der Sauerstoff nur als OH vorhanden sein, oder zwei kohlenstoffhaltige Radicale verbindend. Wenn dagegen in einer Classe

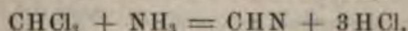
von Verbindungen die Anzahl einwerthiger Atome stets kleiner ist als $2n + 2$, wie z. B. in den meisten sauerstoffhaltigen organischen Säuren, so ist anzunehmen, dass ein Theil des Sauerstoffs wenigstens in der Art gebunden ist, wie im Aldehyd oder Aethylenoxyd. Welche Bindung für die einzelnen Sauerstoffatome und welche Vertheilung derselben an dem Kohlenstoffskelett angenommen werden kann, muss die nähere Untersuchung lehren.

272. Viel verwickelter als bei den Verbindungen des Sauerstoffs sind die Verhältnisse bei den Verbindungen des Stickstoffs. Es soll hier darüber zunächst nur so viel gesagt werden, als für die Atomverkettung der Kohlenstoffverbindungen von allgemeinerem Interesse ist. Wir beschränken uns dabei auf diejenigen Verbindungen und Reactionen, in welchen der Stickstoff unbestritten dreiwerthig wirkt, und sehen vorläufig davon ab, dass derselbe auch anderen chemischen Werth äussern zu können scheint. Die Verbindungen des dreiwerthigen Stickstoffs lassen sich alle als Substitutionsproducte des Ammoniaks auffassen und verhalten sich auch sehr häufig dem Ammoniak ähnlich (vergl. §§. 136, 238). Sie können aber auch ebenso gut als Kohlenstoffverbindungen angesehen werden, in welche der Stickstoff mit einer oder mehreren Valenzen an Stelle von ebensovielen einwerthigen Elementen eingetreten ist, während seine übrigen Valenzen in beliebiger anderer Weise gesättigt sind (vergl. §§. 240 und 253). Es resultiren verschiedenartige Verbindungen, je nachdem die drei Affinitäten des Stickstoffatoms durch drei einwerthige Bestandtheile gesättigt sind, oder aber zwei oder drei derselben gleichzeitig durch einen zwei- oder dreiwerthigen Bestandtheil. Der wichtigste Fall in Bezug auf den Gegenstand dieses Capitels ist nun der, dass alle drei Valenzen eines Stickstoffatoms durch ein und dasselbe Kohlenstoffatom gesättigt werden. Die einfachste Verbindung von dieser Constitution kann genau auf demselben Wege dargestellt werden, wie die einfacheren Ammoniakderivate. Wie nämlich z. B. aus Aethylchlorid durch Einwirkung von Ammoniak Aethylamin entsteht nach der Reactionsgleichung:



$$C_2H_5Cl + NH_3 = C_2H_5(NH_2) + HCl,$$

d. h. durch Austausch des Radicals Aethyl, welches vorher mit Cl verbunden war, gegen ein H in NH_3, — so entsteht aus Trichlormethyl (Chloroform) Cyanwasserstoff nach der Gleichung:



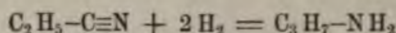
$$CHCl_3 + NH_3 = CHN + 3HCl,$$

indem das dreiwerthige Radical $(CH)'''$ gegen die drei H des Ammoniakmoleculs oder, wenn man will, die drei Cl gegen das dreiwerthige N sich austauschen. In dem Radical Cyan, $C\equiv N$, hat nach dieser Bildungsweise das Stickstoffatom die Functionen von H_3 oder Cl_3 gegenüber dem Kohlenstoff übernommen, so dass noch eine Valenz des Kohlenstoffatoms verfügbar bleibt und die ganze Atomgruppe als einwerthig erscheint.

Das Radical Cyan kann nun, wie die Halogene, in Kohlenstoffverbindungen Wasserstoffatome ersetzen, welche an Kohlenstoff gebunden sind. Man hat dadurch ein Mittel, an ein Kohlenstoffskelett ein weiteres Kohlenstoffatom anzufügen. Die entstehenden Cyanverbindungen lassen sich auch leicht derartig umwandeln, dass sie den Stickstoff in einfacherer Weise gebunden enthalten oder dass derselbe ganz entfernt und

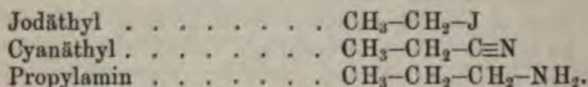
durch andere Bestandtheile ersetzt wird. Man kann somit kohlenstoffreichere Verbindungen darstellen, für deren Constitution ganz bestimmte Anhaltspunkte gegeben sind.

Wenn man z. B. Cyanäthyl, durch Umsetzung von Jodäthyl mit Cyankalium gewonnen, der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande aussetzt, so sättigt dieser alle zum Zusammenhalt des Moleküls nicht nothwendigen Valenzen des Stickstoffs und Kohlenstoffs, und nach der Gleichung:



$$C_2H_5{-}C{\equiv}N + 2H_2 = C_3H_7{-}NH_2$$

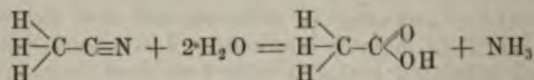
entsteht ein Substitutionsproduct des Propans, mit $(NH_2)'$ an Stelle von einem H. Für ein solches Monosubstitutionsproduct sind nun zwei Constitutionsformeln möglich (§. 267). Aber nur eine derselben ist mit der geschilderten Bildungsweise verträglich, diejenige nämlich, in welcher ein H an einem Endkohlenstoffatom substituirt ist. Denn der Stickstoff ist in Verbindung mit demjenigen Kohlenstoffatom eingetreten, welches mit einer seiner Valenzen (als Cyan) an Stelle von J in das Jodäthyl trat. Dasselbe muss also ein Endatom in dem Kohlenstoffskelett der neuen Verbindung bilden, wie die folgenden Formeln der aus einander entstehenden Verbindungen versinnlichen:



Jodäthyl . . . . $CH_3{-}CH_2{-}J$
Cyanäthyl . . . . $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}N$
Propylamin . . . . $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$.

Die letztere Formel muss also die Constitution des aus Jodäthyl dargestellten Propylamins sein, wenn anders nicht unvorhergesehene Aenderungen in der Atomverkettung während der betreffenden Reactionen eingetreten sind (vergl. §. 280). Es muss dieses Propylamin das sogenannte normale Propyl, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}$, mit unverzweigter Kohlenstoffkette enthalten, und nicht das secundäre sogenannte Isopropyl, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH{-}$, welches z. B. in dem aus Aceton gewonnenen Isopropylalkohol anzunehmen ist. In der That hat das aus Isopropyl darstellbare Propylamin andere Eigenschaften. Durch die angeführte Reaction ist also im Einklang mit anderen Erfahrungen entschieden, welcher der zwei bekannten Reihen von Propylverbindungen die eine, welcher die andere der möglichen Constitutionsformeln zukommt (§. 266).

Bedeutsamer noch ist eine andere Reaction, durch welche die Cyanverbindungen in gesättigteren Zustand übergehen. Durch Einwirkung von Wasser unter geeigneten Umständen verwandeln sich dieselben nämlich in Sauerstoffverbindungen, indem der Stickstoff als Ammoniak austritt. Man muss sich vorstellen, dass dabei der Stickstoff mit drei H, aus zwei Molecülen H_2O genommen, gesättigt wird, während an seine Stelle die Reste der beiden Wassermolecüle, O und OH, in Verbindung mit dem Kohlenstoff treten. So entsteht z. B. aus Cyanmethyl Essigsäure nach der Gleichung:



$$\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}{>}C{-}C{\equiv}N + 2H_2O = \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}{>}C{-}C{<}\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + NH_3$$

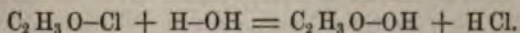
und durch diese classische Reaction ist, wie man sieht, die Constitutionsformel der Essigsäure mit einem Male unzweideutig festgestellt. — In ähnlicher Weise giebt z. B. das Dicyan, $N\equiv C{-}C\equiv N$, Oxalsäure, deren Constitutionsformel danach $\begin{matrix}HO\\O\end{matrix}\!>\!C{-}C\!<\!\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$ sein muss.

Dieselbe Reaction gelingt in vielen anderen Fällen. Es entstehen dabei immer S ä u r e n, in deren Constitutionsformel man nach eben dieser Entstehungsweise die Atomgruppe $-C\!<\!\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$ oder zusammengefasst $-COOH$, das sogenannte C a r b o x y l, annehmen muss.

Zahlreiche Stickstoffverbindungen anderer Art gestatten nicht, durch ihre Eigenschaften die Lösung der augenblicklich behandelten Frage wesentlich zu fördern. Das theoretische Interesse, welches manche derselben bieten, wird bei anderer Gelegenheit darauf zurückführen (§. 329).

273. Für eine Reihe einfacher Verbindungen wurden in den vorhergehenden Paragraphen Constitutionsformeln angegeben, die nach der Zusammensetzung m ö g l i c h und nach e i n z e l n e n charakteristischen Reactionen wahrscheinlich sind. Es gilt aber nun weiter zu zeigen, dass diese Formeln auch allen übrigen in Betracht kommenden chemischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen Rechnung tragen, — dass sie wirklich Anspruch machen können, symbolische Ausdrücke für das gesammte Verhalten der betreffenden Verbindungen bei ihren chemischen Metamorphosen zu sein. Für einige wichtige Beispiele wird dies aus Folgendem erhellen.

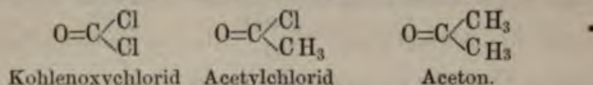
Die Formel der E s s i g s ä u r e, $\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\!>\!C{-}C\!<\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$, welche von der Bildungsweise aus Cyanäthyl gefordert wird, lässt sich zusammenfassen in $C_2H_3O{-}OH$. Die Essigsäure ist danach die H y d r o x y l verbindung des Radicals A c e t y l, C_2H_3O, d. h. an dieses einwerthige Radical ist ein H durch Vermittelung von O angekettet und dieses eine H muss sich, wie in den Alkoholen und in anderen Hydroxylverbindungen, verschieden verhalten von den übrigen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen. In der That zeichnet sich in der Essigsäure dasjenige H vor den übrigen aus, welches dieselbe als Säure charakterisirt, indem es sich bei der Bildung von Salzen oder Essigsäureäthern leicht gegen Metalle oder Alkoholradicale austauschen lässt. Ersetzt man das Sauerstoffatom, welches den Zusammenhang zwischen dem Acetyl und dem Säurewasserstoff vermittelt, durch Cl_2 (vermittelst PCl_5), so zerfällt das Essigsäuremolecül in Acetylchlorid, $C_2H_3O{-}Cl$, und ClH, und aus dem Acetylchlorid wird wieder Essigsäure, wenn dasselbe auf Wasser einwirkend das Cl gegen OH austauscht:



$$C_2H_3O{-}Cl + H{-}OH = C_2H_3O{-}OH + HCl.$$

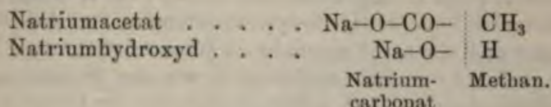
Das Acetylchlorid wie auch die Essigsäure selbst können nach ihrer Constitutionsformel weiter zerlegt und aufgefasst werden als Verbindungen des zweiwerthigen Radicals CO, verbunden einerseits mit CH_3, andererseits mit Cl resp. OH, wie die folgenden Formeln andeuten: $CH_3{-}CO{-}OH$; $CH_3{-}CO{-}Cl$. Dieser Auffassung gemäss erhält man Acetylchlorid aus Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, indem man darauf Zinkmethyl,

$Zn(CH_3)_2$, einwirken lässt. Man kann unter anderen Umständen die Einwirkung des Zinkmethyls auch noch weiter gehen lassen, so dass beide Cl in $COCl_2$ durch CH_3 ersetzt werden. Man erhält dann Aceton, wie man nach der wahrscheinlichen Constitution desselben erwarten durfte. Das Acetylchlorid erscheint in der That als intermediäre Verbindung zwischen dem Aceton und dem Kohlenoxychlorid:



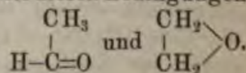
Kohlenoxychlorid Acetylchlorid Aceton.

Die Essigsäure resp. das Acetylchlorid wird durch die angeführte Reaction zusammengesetzt aus zwei Kohlenstoffverbindungen, deren eine (das Zinkmethyl) den Kohlenstoff hauptsächlich mit Wasserstoff verbunden enthält, während die andere (das Kohlenoxychlorid) Kohlenstoff mit Sauerstoff verbunden liefert. In ganz ähnlicher Weise, entsprechend der angenommenen Constitution, entsteht die Essigsäure noch öfter bei minder durchsichtigen Reactionen, z. B. durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd, CO, mit Natriummethylalkoholat, CH_3ONa, oder von Kohlendioxyd, CO_2, mit Natriummethyl, CH_3Na. In ganz ähnlicher Weise kann sie aber auch in zwei kohlenstoffhaltige Verbindungen zerlegt werden. So z. B. durch Elektrolyse der Essigsäuresalze. Die directe Wirkung des elektrischen Stromes trennt vermuthlich, wie bei den Salzen anorganischer Säuren, das Metall von dem übrigen Theil der Verbindung, z. B. Na von $CH_3-CO-O-$. Der letztere Atomcomplex kann für sich nicht bestehen; derselbe liefert bei seinem Zerfall die wirklich beobachteten Zersetzungsproducte CH_3-CH_3 und CO_2. — Beim Erhitzen der Essigsäuresalze mit Natronhydrat entsteht Natriumcarbonat und das zweite Kohlenstoffatom entweicht mit allem Wasserstoff als Methan. Das folgende Schema zeigt, dass gerade die Bestandtheile von einem Molecül Methan übrig bleiben, wenn man den reagirenden Verbindungen die Bestandtheile des Natriumcarbonats entzogen denkt.



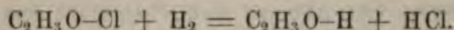
Alle diese Reactionen bestätigen, dass die Constitutionsformel $CH_3-CO-O-H$ dem chemischen Verhalten der Essigsäure wohl entspricht. Dieselben Atome könnten noch in vielfacher Weise anders verkettet sein; aber keine andere Art der Atomverkettung giebt auch nur annähernd ein gleich gutes Bild von den Eigenschaften der Essigsäure.

Von der Zusammensetzung C_2H_4O sind, wie oben (§. 271) bereits erwähnt wurde, zwei isomere Verbindungen bekannt, Aldehyd und Aethylenoxyd. Beide geben beim Austausch von O gegen Cl_2 Chloride, ohne zu zerfallen; sie enthalten daher nicht Hydroxyl, OH (§. 269). Das Sauerstoffatom ist mit beiden Valenzen an Kohlenstoff und die beiden Kohlenstoffatome sind direct an einander gebunden. Mit diesen Bedingungen sind gerade zwei Constitutionsformeln möglich:



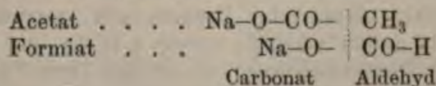
Die letztere Formel schreibt man dem Aethylenoxyd zu, weil das daraus entstehende Chlorid identisch ist mit dem Aethylenchlorid, welches aus Aethylen, C_2H_4, durch directe Aufnahme von Cl_2 sich bilden kann. Für das Aethylen ist keine andere Constitutionsformel möglich als $\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}$, so lange man nicht an einem Kohlenstoffatom ungesättigte Valenzen annehmen will. Es ist daher wahrscheinlich, dass in dem Aethylenchlorid die Wasserstoffatome ebenfalls gleichmässig auf die beiden Kohlenstoffatome vertheilt sind (vergl. §. 277). Die Formel $\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix}$ für Aethylenchlorid führt aber unmittelbar zu der zweiten der obigen Formeln für Aethylenoxyd, wenn man sich die beiden Cl durch ein O ersetzt denkt. Für Aldehyd bleibt dann nur die zweite Formel übrig.

Das verschiedenartige Verhalten des Aldehyds und des Aethylenoxyds spiegelt sich thatsächlich in diesen Formeln ab. Das Aethylenoxyd, wenn es von Oxydationsmitteln angegriffen wird, geht dadurch in Oxalsäure, $\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}$, über, und durch Wasseraufnahme verwandelt es sich in Glycol, $\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{matrix}$. Die Beziehungen zu diesen beiden Verbindungen mit symmetrischer Formelstructur bestätigen die Ansicht, dass auch in dem Aethylenoxyd die Wasserstoffatome gleichmässig auf die Kohlenstoffatome vertheilt sind (vergl. §. 277). Aldehyd geht dagegen durch Oxydation leicht in Essigsäure, $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ COOH\end{matrix}$, über, deren Molecül auch ein C mit drei H verbunden enthält, wie das Aldehydmolecül nach der Formel $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHO\end{matrix}$. — Nach derselben Formel des Aldehyds kann derselbe als Wasserstoffverbindung des Acetyls, $H{-}C_2H_3O$, angesehen werden, und in der That lässt er sich dieser Vorstellung gemäss aus Acetylchlorid darstellen, indem durch nascirenden Wasserstoff das Chlor herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wird:



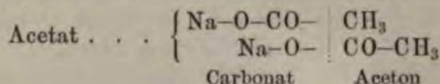
$$C_2H_3O{-}Cl + H_2 = C_2H_3O{-}H + HCl.$$

Der Aldehyd entsteht ferner durch eine sehr merkwürdige Reaction, welche dieselbe Constitutionsformel bestätigt, aber noch von weiterem Interesse ist, wenn man nämlich Salze von Essigsäure und Ameisensäure mit einander erhitzt. Es resultirt dabei neben Aldehyd das Carbonat des in den betreffenden Salzen enthaltenen Metalls. Die Zersetzung verläuft offenbar ganz analog der oben angeführten zwischen Natriumacetat und Natronhydrat. Das folgende Schema lehrt, dass gerade die Bestandtheile des Aldehyds übrig bleiben, wenn man der Mischung von Acetat und Formiat die Bestandtheile des Carbonats entzieht.



Acetat	Na–O–CO–	CH_3
Formiat . . .	Na–O–	CO–H
	Carbonat	Aldehyd

Der Aldehyd erscheint nach dieser Bildungsweise übereinstimmend mit seiner Constitutionsformel, zusammengesetzt aus CH_3 (aus der Essigsäure stammend) und H (aus der Ameisensäure stammend), beide zusammengehalten durch das zweiwerthige Radical CO. Wenn man sich nun in der Formel des Formiates dasjenige H, welches bei der Zersetzung nach obigem Schema in das Aldehydmolecül übergeht, durch CH_3 ersetzt denkt, so hat man die Formel der Essigsäure. Wenn man sich aber in dem Aldehyd dieses H durch CH_3 ersetzt denkt, so entsteht die Formel des Acetons. Es zeigt sich nun, dass diese Substitution nichts an dem Verlauf jener Zersetzung ändert. Das Essigsäuresalz für sich allein erhitzt, erleidet genau die entsprechende Zersetzung, indem sich wirklich durch gegenseitige Einwirkung zweier Molecüle des Acetats Aceton bildet:



Durch diese Reaction, welche alle Homologen des Aldehyds und Acetons in gleicher Weise darzustellen gestattet, wird somit auch die Constitutionsformel des Acetons und die darin ersichtliche Verwandtschaft mit dem Aldehyd bestätigt.

274. Es ist vielleicht nicht überflüssig, ausdrücklich zu bemerken, dass die Constitutionsformel einer Verbindung nur diejenigen ihrer Eigenschaften darstellen kann, welche von dem chemischen Werthe und der davon abhängigen Atomverkettung bedingt sind. Alle wirklich beobachteten Umwandlungen und Bildungsweisen einer Verbindung sollten nach ihrer Constitutionsformel als möglich erscheinen, aber nicht alle Umwandlungen, welche nach den Constitutionsformeln möglich scheinen, müssen wirklich ausführbar sein. Die Möglichkeit eines Austausches bestimmter Atome oder Atomgruppen gegen einander wird jedenfalls von der gesammten chemischen Natur der auszutauschenden Atome, nicht nur von dem chemischen Werthe allein, beherrscht werden, und darum kann die Constitutionsformel allein nichts Bestimmtes darüber aussagen. Ueberhaupt sind ja unsere Kenntnisse noch sehr gering hinsichtlich der Gesetze, welche die Umlagerung der Atome bei chemischen Reactionen bestimmen.

Die Entstehung von Aldehyd und Essigsäure aus Alkohol durch Oxydation liefert ein gutes Beispiel zur Verdeutlichung jener Bemerkung. Aus der Formel des Aethylalkohols, $CH_3{-}CH_2{-}OH$, leitet sich die Formel der Essigsäure, $CH_3{-}CO{-}OH$, einfach ab durch Ersetzung von H_2 (welches bei der Oxydation als H_2O weggeht) durch O an dem mit OH verbundenen C. Die Formel des Aldehyds, $CH_3{-}C{<}^{O}_{H}$, des ersten Oxydationsproductes, entsteht, indem H und OH durch O ersetzt werden, und beim Uebergang von Aldehyd in Essigsäure schiebt sich O zwischen H und C ein. Alle diese Umänderungen sind nach der angenommenen Atomverkettung und dem chemischen Werth des Sauerstoffs möglich. Aber die Atomverkettungslehre giebt keine Rechenschaft, warum die Oxydation gerade so und nicht anders verläuft, warum z. B. an dem zweiten Kohlenstoffatom die drei Wasserstoffatome nicht aus ihrer Stellung verdrängt

werden. Trotzdem liegt diesem Verhalten jedenfalls eine tiefere Ursache zu Grunde, denn dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei allen Homologen des Alkohols. Der Sauerstoff greift immer zunächst an demjenigen Kohlenstoffatome an, welches schon den Sauerstoff des Hydroxyls festhält. Diese Erfahrung gestattet sogar die Constitutionsformeln isomerer Alkohole zu verificiren.

In dem Molecül der **primären** Alkohole ist immer die Atomgruppe $-C{<}^{H}_{H}{}_{OH}$ enthalten, in welcher das Kohlenstoffatom mit seiner vierten Valenz als Wurzelatom des Kohlenstoffskeletts (§§. 267, 269) den Zusammenhang mit den übrigen Atomen vermittelt. An dieser Gruppe greift der Sauerstoff an und verwandelt dieselbe, während im Uebrigen die Atomverkettung ungeändert bleibt, zuerst in $-C{<}^{H}_{O}$ und danach in $-C{<}^{OH}_{O}$, so dass die Homologen des Aldehyds und der Essigsäure entstehen. Aus dem primären Propylalkohol, $CH_3-CH_2-C{<}^{H}_{H}{}_{OH}$, bildet sich z. B. Propionaldehyd, $CH_3-CH_2-C{<}^{H}_{O}$, und Propionsäure, $CH-CH_2-C{<}^{OH}_{O}$.

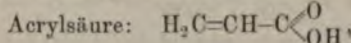
In den **secundären** Alkoholen gehen von dem Wurzelatom **zwei** Aeste aus, so dass neben OH nur noch **ein** H festgehalten werden kann. Deren Molecül enthält also die Atomgruppe $>C{<}^{H}_{OH}$, welche mit zwei Valenzen die übrigen Theile des Molecüls verbindet. Die secundären Alkohole sind darum nicht fähig, eine Säure zu bilden, welche $-C{<}^{O}_{OH}$ enthält. Im ersten Stadium der Oxydation, wenn H und OH gegen O ausgetauscht werden, entsteht nicht ein Aldehyd, sondern ein **Keton**. Aus dem Isopropylalkohol z. B., ${}^{CH_3}_{CH_3}{>}C{<}^{H}_{OH}$, der u. A. durch Reduction des Acetons gewonnen werden kann, entsteht durch Oxydation zunächst wieder Aceton, ${}^{CH_3}_{CH_3}{>}CO$, und bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffs wird das Kohlenstoffskelett gespalten, indem Essigsäure und Ameisensäure, d. h. Verbindungen mit geringerem Kohlenstoffgehalt, entstehen.

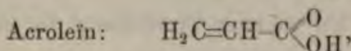
In den **tertiären** Alkoholen werden **drei** Aeste von dem Wurzelatom zusammengehalten, so dass gerade noch Platz für das Hydroxyl übrig bleibt. Es kann daher auch kein Keton mit gleichem Kohlenstoffgehalt mehr gebildet werden. Der Angriff des Sauerstoffs muss vielmehr, wenn er wieder in analoger Weise erfolgt, sogleich das Kohlenstoffskelett sprengen. In der That wird das Molecül z. B. des tertiären Butylalkohols, dem nach seiner Entstehung und anderen Eigenschaften die Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C-OH$ zukommt, durch Oxydationsmittel zersplittert.

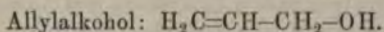
275. Die vorausgehenden Betrachtungen bezogen sich fast ausschliesslich auf gesättigte Kohlenstoffverbindungen. Aber in derselben

Weise lässt sich auch die Atomverkettung ungesättigter Verbindungen, in welchen mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome angenommen werden muss, ermitteln und controliren. Als Beispiel sollen der Allylalkohol, C_3H_6O, das Acroleïn, C_3H_4O, und die Acrylsäure, $C_3H_4O_2$, dienen. Diese drei Stoffe sind nach ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und nach ihren Beziehungen unter einander völlig analog dem Aethylalkohol, dem gewöhnlichen Aldehyd und der Essigsäure, und diese Analogie führt leicht zur Aufstellung von Constitutionsformeln. Als Analogon des Aethylalkohols sollte die erstere Verbindung Hydroxyl, OH, enthalten. Sie entsteht in der That z. B. aus Allyljodid, C_3H_5J, durch Austausch von J gegen OH, und in dem Allylalkohol zeichnet sich, wie in dem Aethylalkohol, der Wasserstoff des Hydroxyls von den übrigen Wasserstoffatomen dadurch aus, dass er durch Alkohol- und Säureradicale ersetzt werden kann. Durch Oxydation entsteht aus dem Allylalkohol das Acroleïn, bei welchem alle charakteristischen Eigenschaften des Aldehyds sich wiederfinden. Namentlich kann dasselbe durch Aufnahme von H_2 wieder in den Alkohol übergehen, und durch weitere (sehr gemässigte) Oxydation liefert es Acrylsäure. Das Acroleïn enthält daher vermuthlich $(CO)''$, wie das Aldehyd, und die Acrylsäure enthält $(COOH)'$, wie die Essigsäure.

Die Constitution der beiden Verbindungen kann demgemäss vorläufig ausgedrückt werden durch die Formeln $C_2H_3{-}CO{-}H$ für Acroleïn, und $C_2H_3{-}COOH$ für Acrylsäure, und wenn man annimmt, dass bei der Oxydation des Allylalkohols der Sauerstoff wieder an demjenigen Kohlenstoffatome angreift, welches schon mit OH verbunden (§. 274) ist, so wird die Constitutionsformel des letzteren $C_2H_3{-}CH_2{-}OH$. — Die den Verbindungen gemeinsame Atomgruppe $(C_2H_3)'$ mit noch unbekanntem Zusammenhalte muss als einwerthiges Radical angesehen werden, da in dem übrigen Theil der Molecüle je nur eine Valenz frei bleibt, um es festzuhalten. Die beiden Kohlenstoffatome müssen daher doppelt verbunden sein, wenn keine Valenzen ungesättigt sein sollen, und die vollständigen Constitutionsformeln der drei Verbindungen wären demnach:







Diese Formeln lassen nahe Beziehungen zu dem Propylalkohol, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$, und zur Propionsäure, $CH_3{-}CH_2{-}COOH$, erkennen. Man hat sich nur die doppelte Bindung des Kohlenstoffs gelöst und die disponiblen Valenzen durch H gesättigt zu denken, um von den ersteren Formeln zu den letzteren zu gelangen. In der That wird diese Beziehung durch die Erfahrung bestätigt. Die Acrylsäure kann direct durch Aufnahme von H_2 in Propionsäure übergeführt werden. Der Allylalkohol nimmt in analoger Weise Cl_2 auf und verwandelt sich in eine gesättigte Verbindung von der Zusammensetzung $CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2OH$, welche als Substitutionsproduct des Propylalkohols anzusehen ist.

276. Die Mehrzahl der Reactionen, welche zur Ermittelung und Controlirung der Constitution chemischer Verbindungen verwerthet werden,

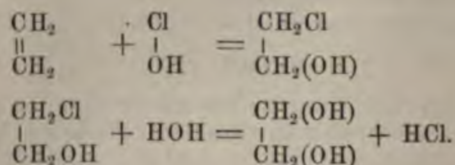
beruhen auf Austausch gleichwerthiger Bestandtheile. Es hängt dies damit zusammen, dass ja die ganze Atomverkettungslehre sich wesentlich auf die Annahme der Möglichkeit eines solchen Austausches stützt. Die Function der einzelnen Bestandtheile in Bezug auf den Zusammenhalt des Molecüls wird am deutlichsten offenbar, indem wir diese Bestandtheile durch andere gleichwerthige von bekannter Function ersetzen, und die Constitutionsformeln, welche die erkannten Functionen symbolisch darstellen, lassen in erster Linie erkennen, wie die betreffende Verbindung durch Austausch und Umsetzung gebildet und verändert werden kann. Aber freilich müssen diese Formeln auch begreifen lassen, welche Zersetzungen möglich sind und wie etwa durch Addition einfacherer Bestandtheile eine Verbindung gebildet werden kann. Einige hierher gehörige Beispiele wurden bereits angeführt, und einige weitere mögen noch näher erläutern, wie solche Additions- und Zersetzungserscheinungen zu der Constitution in Beziehung stehen.

Es wurde (§. 273) erwähnt, dass Kohlendioxyd, $O{=}C{=}O$, und Methylnatrium, $CH_3{-}Na$, sich zu Natriumacetat, $O{=}C\langle{}^{CH_3}_{ONa}$, vereinigen. Man erkennt leicht aus den Formeln, wie die Vereinigung dadurch möglich wird, dass eines der doppelt gebundenen Sauerstoffatome des Kohlendioxyds sich theilweise loslöst und das Na festhält, während die dadurch frei werdende Valenz des Kohlenstoffatoms die Verbindung mit CH_3 bewirkt. Das Methylnatrium wird also in zwei Theile gespalten, zwischen welche sich der andere Theil der Verbindung, der in sich zusammenhängend bleibt, einschiebt. Wäre das Molecül CO_2 auch nur durch einfache Bindungen zusammengehalten, so wäre eine Wechselwirkung nur möglich, indem sich auch dieses spaltete, und es könnte nur eine Umsetzung, keine Addition stattfinden. Zwei gesättigte Verbindungen, in welchen alle Valenzen zum Zusammenhalt nothwendig sind, können sich nicht zu einer normalen Verbindung addiren. Flüchtige Kohlenstoffverbindungen, die keine Molecularverbindungen sind, entstehen auch in der That nicht durch Addition solcher gesättigter Molecüle. Aber alle Verbindungen mit mehrfacher oder auch ringförmiger Bindung, d. h. alle Verbindungen, in welchen nicht alle Valenzen zum Zusammenhalt nothwendig verbraucht werden, die also scheinbar ungesättigt sind (§. 251), können durch Addition mit anderen, selbst mit gesättigten Verbindungen sich vereinigen. Wirklich werden Additionserscheinungen bei derartigen Kohlenstoffverbindungen sehr oft beobachtet. Es rechtfertigt sich dadurch die Bezeichnung derselben als ungesättigte Verbindungen, obgleich keine ungesättigten Valenzen darin angenommen werden. — Von dem Allylalkohol und der Acrylsäure z. B. wurde die Additionsfähigkeit oben erwähnt. Sie wird aber auch bei allen sogenannten ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die weniger als $2(n+2)$H enthalten, beobachtet.

277. Den Vorgang der Addition an scheinbar ungesättigten Verbindungen darf man sich so denken, dass dabei gerade die zum Zusammenhalt nicht nothwendigen Valenzen gelöst und zur Fesselung neuer Bestandtheile verwendet werden. Die Constitution der entstehenden gesättigteren Verbindung steht daher in einem ganz bestimmten Zusammenhange mit der Constitution der ungesättigten, aus welcher sie hervorgeht.

Es wurde von dieser Beziehung schon Gebrauch gemacht (§. 273), um nachzuweisen, dass in dem Aethylenchlorid, CH_2Cl-CH_2Cl, welches aus Aethylen, $CH_2=CH_2$ und Cl_2, durch Addition entsteht, die beiden Chloratome an beide Kohlenstoffatome vertheilt sind, im Gegensatz zu dem isomeren Aethylidenchlorid, CH_3-CHCl_2, welches mit dem Aldehyd, CH_3-CHO, verwandt ist.

In gleichen Weise ergeben sich häufig wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution. Aethylen vereinigt sich z. B. auch mit unterchloriger Säure, ClOH. Es entsteht dabei eine Verbindung, welche in Glycol, $C_2H_6O_2$, übergeht, wenn man weiter das Cl gegen OH austauscht. Das Glycol charakterisirt sich leicht als „zweisäuriger" Alkohol, d. h. es enthält zweimal die Hydroxylgruppe (OH), und seine Bildung bei den angeführten Reactionen kann daher durch die Gleichungen versinnlicht werden:

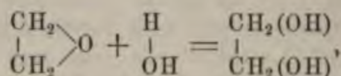


$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\ |\\ OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH_2(OH)\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + HOH = \begin{matrix}CH_2(OH)\\ |\\ CH_2(OH)\end{matrix} + HCl.$$

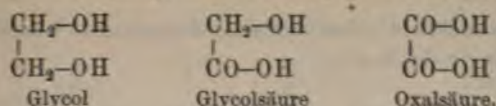
Das Glycol enthält demnach ein OH an jedem Kohlenstoffatom, festgehalten durch die beiden Valenzen, welche in dem Aethylen nach der angenommenen Formelstructur die doppelte Bindung herstellten.

Für die Zusammensetzung des Glycols wäre ausser der obigen nur noch eine Formel möglich, die Formel nämlich $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH(OH)_2\end{matrix}$, welche dem Aldehyd entspricht, mit zwei OH an ein C gebunden. Das Glycol entsteht aber durch Wasseraufnahme nicht aus dem Aldehyd, sondern aus dem Aethylenoxyd:



$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix}H\\ |\\ OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2(OH)\\ |\\ CH_2(OH)\end{matrix},$$

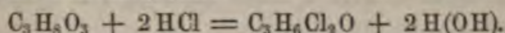
und durch Oxydation geht es in Glycolsäure, $\begin{matrix}CH_2-(O-H)\\ |\\ C-O-OH\end{matrix}$, und weiter in Oxalsäure, $\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}$, über. Nun wurde oben die symmetrische Formelstructur der Oxalsäure durch die Entstehung derselben aus Dicyan, $\begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix}$, begründet (§. 272), und die angenommene Constitution der Glycolsäure folgt daraus, dass sie sich aus Chloressigsäure, $\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ COOH\end{matrix}$, durch Austausch von Cl gegen OH darstellen lässt. Die Glycolsäure bildet aber ein Uebergangsglied zwischen dem Glycol und der Oxalsäure und beweist deutlich die nahe Verwandtschaft und die analoge symmetrische Formelstructur beider Verbindungen, wie die Zusammenstellung der Formeln lehrt:



Glycol Glycolsäure Oxalsäure.

Die Constitution des **Glycols** wird dadurch unabhängig von den zuerst erwähnten Thatsachen festgestellt und rückwärts schliessend wird zugleich die symmetrische Formelstructur des **Aethylens** bestätigt (§. 274).

In ähnlicher Weise lässt sich die Constitution des **Glycerins** feststellen durch Vermittelung eines schon erwähnten Additionsproductes des Allylalkohols. Aus Glycerin, $C_3H_8O_3$, entstehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff gleichzeitig zwei isomere sogenannte **Dichlorhydrine** von der Zusammensetzung $C_3H_6Cl_2O$, indem 2 OH gegen 2 Cl sich austauschen, wie die Gleichung lehrt:



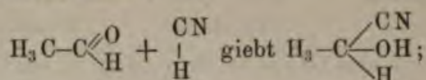
$$C_3H_8O_3 + 2\,HCl = C_3H_6Cl_2O + 2\,H(OH).$$

Das eine Dichlorhydrin ist identisch mit der oben erwähnten Verbindung, welche aus Allylalkohol und Cl_2 durch Addition entsteht und deren Formel folglich $CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2(OH)$ ist (§. 275). Sie enthält wahrscheinlich die beiden Cl an jene Kohlenstoffatome gebunden, welche in dem Allylalkohol durch doppelte Bindung vereinigt und nicht mit OH verbunden waren. Die Constitutionsformel des Glycerins, in welcher OH an Stelle von Cl stehen muss, ist daher $CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$. Es ist ein sogenannter **dreisäuriger** Alkohol, mit einem (OH) an jedem Kohlenstoffatom, wie seine übrigen Eigenschaften wohl bestätigen. — Die Entstehung eines zweiten isomeren Dichlorhydrins erklärt sich aus dieser Formel leicht, indem auch die beiden OH an den Endatomen des Kohlenstoffskeletts durch Cl ersetzt werden können: $CH_2Cl{-}CH(OH){-}CH_2Cl$. Wie nach dieser Constitution zu erwarten, steht das zweite Dichlorhydrin zu dem Isopropylalkohol, $CH_3{-}CHOH{-}CH_3$, in naher Beziehung.

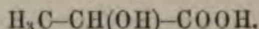
Nicht nur bei mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome unter einander, sondern auch, wenn O mit zwei Affinitäten an C gebunden erscheint, wie z. B. bei dem Aethylenoxyd, oder bei den Aldehyden und Ketonen, wird sehr häufig Addition beobachtet. **Acetaldehyd**, C_2H_4O, z. B. vereinigt sich u. A. mit **Cyanwasserstoff**. Es entsteht eine Verbindung mit den Eigenschaften eines Cyanides, welches in die gewöhnliche sogenannte Gährungs**milchsäure** übergeht, wenn man C≡N in (COOH) verwandelt (§. 273).

Von der **Milchsäure** weiss man, dass sie als ein Derivat der Propionsäure anzusehen ist, in welchem ein H durch OH ersetzt ist (Oxypropionsäure). Man kann dieselbe aus Propionsäure darstellen, indem man zuerst Cl für ein H substituirt und danach ersteres gegen OH anstauscht. Die Constitutionsformel der Propionsäure, $CH_3{-}CH_2{-}COOH$, lässt aber zwei isomere Chlorpropionsäuren, $CH_2Cl{-}CH_2{-}COOH$ und $CH_3{-}CHCl{-}COOH$, und entsprechend zwei isomere Oxypropionsäuren (oder Milchsäuren), $CH_2(OH){-}CH_2{-}COOH$ und $CH_3{-}CH(OH){-}COOH$, voraussehen. In der That sind zwei Isomere jeder Art beobachtet. Der obige Additionsvorgang kann nun über die Constitution beider entscheiden. Man muss wieder annehmen, dass dabei die doppelte Bindung des Sauerstoffatoms in dem Aldehyd gelöst wird und dass die Bestandtheile der Cyanwasserstoffsäure

CN und H, durch die befreiten Valenzen festgehalten werden, in der Art wie die Formeln verdeutlichen:

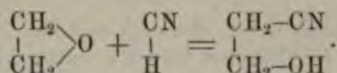


Durch den weiteren Vorgang wird CN in COOH verwandelt, und es entsteht



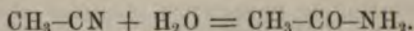
Dies ist also die Constitutionsformel der gewöhnlichen Milchsäure, die danach auch als Aethylidenmilchsäure bezeichnet wird.

Die andere mögliche Formel, $CH_2(OH)-CH_2-COOH$, kommt der isomeren sogenannten Aethylenmilchsäure zu. Dieselbe kann in ganz analoger Weise erhalten werden durch Addition von Cyanwasserstoff an Aethylenoxyd:

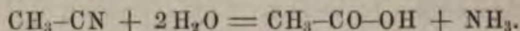


Dies letztere Beispiel zeigt, dass die zum Zusammenhalt eines Molecüls nicht nothwendigen Valenzen auch dann gelöst und zur Addition verwendet werden können, wenn sie vorher nicht durch doppelte Bindung benachbarter Atome, sondern durch ringförmige Bindung ausgeglichen sind.

Die mehrfache Bindung des Stickstoffs an Kohlenstoff wird z. B. zur Addition benutzt, wenn Cyanwasserstoff, $H-C\equiv N$, in Methylamin, H_3-C-NH_2, übergeht, oder wenn Cyanmethyl durch Aufnahme von einem H_2O Acetamid bildet:



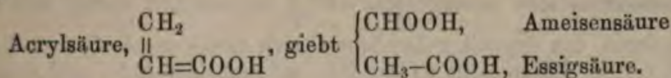
Der letztere Vorgang stellt eine Zwischenstufe der oft erwähnten Reaction dar, durch welche aus Cyaniden Säuren entstehen, indem der Stickstoff völlig von dem Kohlenstoff getrennt wird:



In allen den angeführten Beispielen kann durch anderweitige Erfahrungen die Voraussetzung controlirt werden, dass durch den Additionsvorgang die mehrfachen Bindungen gelöst und die neuen Bestandtheile an diejenigen Valenzen angelagert werden, welche vorher die mehrfache Bindung herstellten.

Man beobachtet aber auch bei anderen ungesättigten Verbindungen, dass deren Molecül an der Stelle der mehrfachen Bindungen besonders leicht angegriffen wird, wobei oft nicht nur Addition neuer Bestandtheile, sondern tiefer gehende Veränderungen, z. B. Zerreissen der Kohlenstoffkette, eintreten. So werden z. B. die Acrylsäure und ihre Homologen durch Schmelzen mit Aetzkali in zwei Säuren der Essigsäurereihe zerlegt, indem die beiden doppelt verbundenen Kohlenstoffatome völlig getrennt werden, wobei das eine, in dem Spaltungsstück des Molecüls, welches schon die Carboxylgruppe enthält, mit Wasserstoff gesättigt, das andere zu COOH oxydirt wird. Acrylsäure giebt auf diese Art

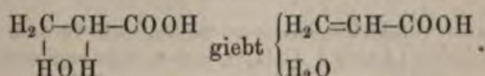
(unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung) Essigsäure und Ameisensäure:



$$\text{Acrylsäure, } \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH{=}COOH \end{matrix}\text{, giebt } \begin{cases} CHOOH, & \text{Ameisensäure} \\ CH_3{-}COOH, & \text{Essigsäure.} \end{cases}$$

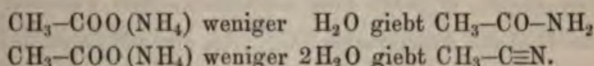
Die gewöhnliche feste Crotonsäure giebt mit Kalihydrat geschmolzen nur Essigsäure und daraus folgt, dass ihre Constitution vermuthlich durch die Formel $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ ausgedrückt wird, wonach sie sich durch die analoge Reaction in zwei Molecüle Essigsäure spalten muss.

278. Wie aus ungesättigten Verbindungen gesättigtere entstehen können durch Addition, so können aus gesättigten umgekehrt ungesättigte sich bilden durch Abspaltung von Bestandtheilen. Die Acrylsäure z. B. bildet sich aus einer Dibrompropionsäure, $CH_2Br{-}CHBr{-}COOH$, durch Austritt von 2 Br und gegenseitige Bindung der frei gewordenen Valenzen, $CH_2{=}CH{-}COOH$, und auf ganz ähnliche Weise aus der oben genannten Aethylenmilchsäure durch Abspaltung von H_2O, wie das Schema lehrt:



$$\begin{matrix} H_2C{-}CH{-}COOH \\ \mid \quad \mid \\ HO \;\; H \end{matrix} \text{ giebt } \begin{cases} H_2C{=}CH{-}COOH \\ H_2O \end{cases}.$$

Ganz analog geht Ammoniumacetat durch wasserentziehende Mittel erst in Acetamid und dann in Acetonitril oder Cyanmethyl über:

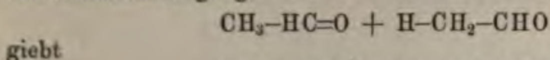


$$CH_3{-}COO(NH_4) \text{ weniger } H_2O \text{ giebt } CH_3{-}CO{-}NH_2$$
$$CH_3{-}COO(NH_4) \text{ weniger } 2H_2O \text{ giebt } CH_3{-}C{\equiv}N.$$

Es ist ohne Weiteres verständlich, dass auch solche Reactionen in manchen Fällen zur Beurtheilung der Constitution dienen können.

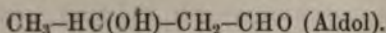
279. Eine besondere Art von Additionsvorgängen, die häufig von Abspaltung begleitet sind, die sogenannte Condensation, muss hier noch erwähnt werden. Als Condensation bezeichnet man die Vereinigung mehrerer gleichartiger Molecüle einer ungesättigten Verbindung zu einem kohlenstoffreicheren Molecül. Der gewöhnliche Aldehyd liefert wieder die besten Beispiele hierzu. Drei Molecüle Aldehyd treten z. B. zu Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, zusammen, und eine wahrscheinlich noch grössere Zahl bildet Metaldehyd. Bei beiden Verbindungen kennt man indess die Constitution nicht näher und weiss daher auch nicht, in welcher Weise die Addition von Statten geht. Dagegen kann man die Vereinigung von zwei Molecülen Aldehyd bei der Bildung von Aldol, $C_4H_8O_2$, näher verfolgen. Das Aldol zeigt noch die charakteristischen Eigenschaften des Aldehyds. Es geht durch gemässigte Oxydation in eine Säure, die sogenannte β-Oxybuttersäure, $C_3H_6(OH)COOH$, homolog mit der Milchsäure, über, und lässt sich durch nascirenden Wasserstoff in einen zweisäurigen Alkohol, das Butylenglycol, $C_4H_6(OH)_2$, verwandeln. Als Aldehyd zwischen diesen beiden Verbindungen stehend, muss das Aldol durch die Constitutionsformel $C_3H_6(OH){-}CHO$ dargestellt werden. Es ist danach Alkohol und Aldehyd zugleich, wie auch der Name andeuten soll und wie andere Eigenschaften bestätigen. Die Entstehung aus gewöhnlichem Aldehyd

hat man sich in der Art zu denken, dass in einem Molecül des letzteren die charakteristische Atomgruppe $-C\langle^{O}_{H}$ unverändert bleibt, während in dem anderen das doppelt gebundene O sich theilweise loslöst und ein H an sich reisst. Es entsteht so das OH, welches dem Aldol und der Säure noch die Eigenschaften eines Alkohols verleiht. Zugleich wird in jedem Molecül eine Affinität an Kohlenstoff frei, wodurch beide an einander gekettet werden. Das folgende Schema giebt einen Ueberblick über diesen Condensationsvorgang:



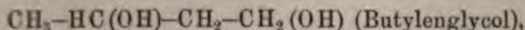
$$CH_3{-}HC{=}O + H{-}CH_2{-}CHO$$

giebt



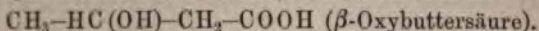
$$CH_3{-}HC(O\dot{H}){-}CH_2{-}CHO \text{ (Aldol).}$$

Durch Aufnahme von H_2 wird auch das zweite Sauerstoffatom theilweise losgelöst:



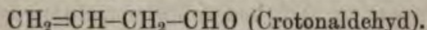
$$CH_3{-}HC(OH){-}CH_2{-}CH_2(OH) \text{ (Butylenglycol),}$$

und durch Oxydation wird (CHO) in (COOH) verwandelt:



$$CH_3{-}HC(OH){-}CH_2{-}COOH \text{ } (\beta\text{-Oxybuttersäure}).$$

Unter etwas veränderten Umständen condensiren sich zwei Molecüle Aldehyd zu *Crotonaldehyd*, C_4H_6O, indem sich zugleich H_2O abspaltet. Dieselbe Verbindung kann auch durch einfaches Erhitzen des Aldols gewonnen werden. Daher geschieht die Vereinigung muthmaasslich in derselben Art, wie oben beschrieben, und da wieder eine aldehydartige Verbindung sich bildet, so muss man annehmen, dass auch bei der Abspaltung von H_2O die Atomgruppe $-C\langle^{O}_{H}$ des einen Molecüls unangetastet bleibt. Es löst sich also jetzt ein O völlig los und nimmt zwei H als H_2O mit. Dadurch werden je zwei Valenzen an zwei Kohlenstoffatomen frei, die durch doppelte Bindung gesättigt zu denken sind:



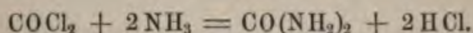
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHO \text{ (Crotonaldehyd).}$$

Die Condensationsvorgänge scheinen in der belebten Natur eine bedeutsame Rolle zu spielen beim Aufbau kohlenstoffreicher, complicirter Verbindungen aus einfacheren und einfachsten Stoffen, daher die Kenntniss des Mechanismus ein besonderes Interesse beansprucht.

280. Das Gesagte muss genügen, um zu erläutern, wie alle Reactionen, welche auf *Wechselwirkung mehrerer Molecüle* beruhen, zu der Atomverkettung dieser Molecüle in Beziehung stehen und wie sie benutzt werden können, um die Constitution aufzuklären und zu controliren. Ein chemischer Vorgang bleibt aber noch zu besprechen, der nicht durch Einwirkung getrennter Molecüle auf einander, sondern auf die *Wechselwirkung der Atome eines Molecüls unter einander* zurückzuführen ist, die sogenannte *Atomwanderung* oder *Umlagerung innerhalb des Molecüls*. Ein solcher Vorgang erscheint in einem gewissen Widerspruch mit der Atomverkettungslehre, insofern diese nur den chemischen Werth der Atome berücksichtigt und deshalb jede Verkettungsform, welche mit dem chemischen Werthe verträglich ist, möglich erscheinen lässt. Eine Veränderung wäre danach eigentlich nur denkbar durch Einflüsse

von ausserhalb, welche die Atome eines Molecüls durch andere gleichwerthige ersetzen oder die alten Verbindungen lösen und neue schaffen können. Aber dieselben Kräfte, welche den Austausch der Atome bei der Einwirkung zweier verschiedener Molecüle bedingen, müssen auch zwischen den Atomen eines und desselben Molecüls thätig sein, und in Folge dessen muss nicht nothwendig jede denkbare Constitutionsformel eine wirklich existenzfähige Verbindung repräsentiren. Wenn man aber eine solche Verbindung darzustellen sucht, welche überhaupt nicht, oder doch unter den gegebenen Bedingungen nicht, existiren kann, so muss eine Umlagerung der Atome eintreten. Die Atomverkettungslehre verlangt dabei nur, dass auch die neu entstehenden Molecüle wieder eine theoretisch mögliche Constitution besitzen.

Thatsächlich kennt man lange schon Vorgänge, die nicht anders gedeutet werden können. Die künstliche Darstellung des Harnstoffs aus dem Ammoniumsalz der Cyansäure ist ein classisches Beispiel dieser Art. Das Ammoniumcyanat, $CNO(NH_4)$, zeigt unmittelbar nach seiner Darstellung aus Cyansäure und Ammoniak alle Reactionen eines Cyansäure-Ammoniaksalzes. Ohne näher auf seine Constitution einzugehen, kann man daher behaupten, dass es die beiden Stickstoffatome in verschiedener Art mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden enthalten müsse. — Nach einiger Zeit aber, sehr schnell beim Erhitzen, verwandelt sich die Verbindung in den gleich zusammengesetzten Harnstoff, dessen Constitution mit grösster Wahrscheinlichkeit durch die Formel $O{=}C\langle^{NH_2}_{NH_2}$ ausgedrückt wird. Dies geht u. A. namentlich daraus hervor, dass man Harnstoff auch erhält durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenoxydchlorid nach der Gleichung:



$$COCl_2 + 2\,NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2\,HCl.$$

Wasserstoff und Stickstoff haben sich daher in der Weise in dem Molecül verschoben, dass beide gleichmässig an das Kohlenstoffatom gebunden sind.

Ein anderes Beispiel ist die Umwandlung der flüssigen sogenannten Iso-Crotonsäure in die gewöhnliche feste Crotonsäure durch Erhitzen. Beide Säuren haben dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Moleculargewicht, aber verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften, so dass man denselben verschiedene Constitution zuschreiben muss (vergl. §. 281). Durch die Wirkung der Wärme muss demnach eine Umlagerung der Atome stattfinden.

Für sich allein kommen solche Umlagerungen selten vor, häufiger aber zugleich mit anderen Vorgängen, welche die Verkettung der Atome ohnedies verändern. In solchen Fällen kann man die Folgen der Atomwanderung nicht direct wahrnehmen, weil die Eigenschaften schon durch andere Ursachen abgeändert sind. Man kann sie nur erkennen, wenn die Constitution der Verbindungen, welche durch solche complicirtere Reactionen aus einander entstehen, auf anderen Wegen sicher festgestellt ist, indem sich dann zeigen muss, dass jene Reaction nicht als einfache Wechselwirkung der reagirenden Verbindungen angesehen werden kann.

Bei den scheinbar einfachsten Reactionen lassen sich auf diese Art manchmal schon Atomwanderungen constatiren. Mehrere Halogenderivate

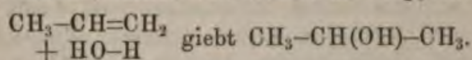
des Aethylens, wie $CHBr{=}CHBr$, $CBr_2{=}CHBr$, $CHCl{=}CHBr$, nehmen beim Schütteln an der Luft Sauerstoff auf. Man sollte denken, dass dabei die doppelte Bindung der Kohlentsoffatome gelöst und ein O eingeschoben würde, wie bei anderen analogen Vorgängen, so dass Substitutionsproducte des Aethylenoxyds, z. B. $\begin{matrix} CHBr \\ | \\ CHBr \end{matrix}\!\!>\!O$, entständen. Statt dessen entstehen aus allen genannten Verbindungen Derivate des Aldehyds, also z. B. $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ COBr \end{matrix}$, d. h. Bromacetylbromid. Der Sauerstoff verbindet sich ganz mit dem einen Kohlenstoffatom und verdrängt die einwerthigen Atome, welche an das andere Kohlenstoffatom wandern, um dessen Valenzen vollständig zu sättigen.

Man könnte in diesen Thatsachen ein Zeichen sehen, dass die angenommene symmetrische Structur der Aethylenformel nicht der Wahrheit entspricht, wenn nicht zahlreiche ganz ähnliche Vorgänge bekannt wären. Das Glycol, $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$, verliert beim Erhitzen unter Umständen Wasser und man sollte erwarten, dass es dadurch in Aethylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, oder in eine Verbindung, deren Constitution die Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH(OH) \end{matrix}$ darstellt, übergehen würde. Es entsteht aber statt dessen gewöhnliches Aldehyd, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$. Genau ebenso verhalten sich die Homologen des Glycols, die Propylen- und Butylen-Glycole. Eine der Formel $H_2C{=}CH(OH)$ entsprechende Verbindung darzustellen, ist trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen. Es entsteht jedesmal statt derselben Aldehyd, wenn man ein H des Aethylens durch (OH) zu ersetzen versucht. Statt der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome wird das Sauerstoffatom an ein C doppelt gebunden, und an das andere C ist ein H gewandert. — Auch bei complicirteren Verbindungen wird die analoge Umlagerung beobachtet, immer wenn man eine Verbindung darzustellen sucht, welche Hydroxyl an doppelt gebundenem Kohlenstoff enthalten soll. Aus Monochlorpropylen, $CH_3{-}CCl{=}CH_2$, entsteht z. B., wenn man Cl gegen OH austauschen will, Aceton, $CH_3{-}CO{-}CH_3$ statt $CH_3{-}CH(OH){=}CH_2$, durch dieselbe Atomverschiebung, die vorher besprochen wurde. — Diese Wiederholung in allen analogen Fällen beweist deutlich, dass die Umlagerung durch die Unbeständigkeit einer bestimmten Atomgruppirung hervorgerufen wird.

281. Die Feststellung der Constitution wird durch die Umwandlung isomerer Verbindungen in einander selbstverständlich erschwert, und sie würde unmöglich werden, wenn die Atomwanderung nicht verhältnissmässig selten vorkäme. Vom Standpunkte der Atomverkettungslehre erscheint daher die Umlagerung als eine abnorme Reaction und man hat versucht, dieselbe, wo sie auftritt, durch mehrere gleichzeitig oder rasch hinter einander stattfindende normale Reactionen, d. h. durch Einflüsse, die von ausserhalb auf das Molecül wirken, zu erklären. Den Anstoss

hierzu bietet die Erfahrung, dass man manche isomere Verbindungen thatsächlich durch mehrere einfache auf einander folgende Reactionen in einander überführen kann. Aus dem gewöhnlichen Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2(OH)$, erhält man den sogenannten Isopropylalkohol, indem man zunächst durch Einwirkung von JH das OH gegen J austauscht. Das entstehende Propyljodid, $CH_3-CH_2-CH_2J$, mit Kalilauge erhitzt, giebt dann leicht durch Abspaltung von JH Propylen, $CH_3-CH=CH_2$. Dieses aber verbindet sich mit freier Jodwasserstoffsäure durch Addition und bildet dabei Isopropyljodid, $CH_3-CHJ-CH_3$, in welchem schliesslich wieder J durch (OH) verdrängt werden kann, so dass Isopropylalkohol, $CH_3-CH(OH)-CH_3$, entsteht. Die Vergleichung der Formeln zeigt, worauf die Ueberführung beruht. Die Bestandtheile des Jodwasserstoffs nehmen bei der Addition eine andere relative Stellung gegen das Kohlenstoffskelett an, als sie vor der Abspaltung hatten (§. 384).

Wenn nun diese Reihe von Reactionen sich unmittelbar nach einander vollziehen würde, so dass sie nur als eine Reaction erschiene, so würde die Umwandlung der Propyl- in die Isopropylverbindung als Atomwanderung erscheinen. Der Gedanke wird daher nahe gelegt, dass die beobachteten Fälle von Umlagerung auch nur scheinbar durch Atomwanderung, in Wirklichkeit aber durch eine Reihe gleichzeitiger normaler Reactionen zu erklären seien. Das Propylamin aus Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2(NH_2)$, wird z. B. durch salpetrige Säure zum Theil in Isopropylalkohol übergeführt. Zugleich aber bildet sich, neben gewöhnlichem Propylalkohol, Propylen und man hat daher die Bildung des Isopropylalkohols erklärt durch Addition von Wasser an Propylen:


$$\begin{array}{c} CH_3-CH=CH_2 \\ +\ HO-H \end{array} \text{ giebt } CH_3-CH(OH)-CH_3.$$

Unter anderen Umständen ist es freilich nicht gelungen, Propylen direct mit H_2O zu verbinden. Es bleibt daher die Erklärung zweifelhaft. In einem anderen Beispiel dagegen liess sich Aehnliches besser begründen. Man weiss seit lange, dass Cyanallyl, dessen Constitution [als Derivat des Allylalkohols (§. 275)] durch die Formel $CH_2=CH-CH_2(CN)$ ausgedrückt werden muss, durch Behandeln mit Kalilauge in Crotonsäure übergeht. Das CN wird dabei, wie oft erwähnt, in COOH umgewandelt. Aber die Constitutionsformel der entstehenden festen Crotonsäuren ist nach allen bekannten in Betracht kommenden Eigenschaften $CH_3-CH=CH-COOH$. Die isomere Säure $CH_2=CH-CH_2-COOH$, deren Bildung man nach der Constitution des Cyanallyls erwarten sollte, kennt man auch und kann leicht constatiren, dass sie völlig verschieden ist von der Crotonsäure, die wirklich entsteht. Es scheint also eine Atomwanderung stattgefunden zu haben, durch welche zwei andere Kohlenstoffatome in doppelte Bindung gebracht wurden, und diese Annahme wird unterstützt durch die oben (§. 280) erwähnte Thatsache, dass die Isocrotonsäure auch beim Erhitzen für sich in feste Crotonsäure übergeht.

Wahrscheinlicher ist der Vorgang aber doch der, dass bei der Einwirkung von KOH, gleichzeitig mit der Umwandlung des CN, die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome gelöst und H_2O addirt wird. Es entsteht dadurch statt Isocrotonsäure, $CH_2=CH-CH_2-COOH$, die sogenannte β-Oxybuttersäure, $CH_3-CH(OH)-CH_2C-OOH$, und daraus weiter sogleich

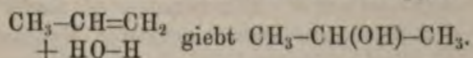
des Aethylens, wie CHBr=CHBr, CBr_2=CHBr, CHCl=CHBr, nehmen beim Schütteln an der Luft Sauerstoff auf. Man sollte denken, dass dabei die doppelte Bindung der Kohlentsoffatome gelöst und ein O eingeschoben würde, wie bei anderen analogen Vorgängen, so dass Substitutionsproducte des Aethylenoxyds, z. B. $\begin{matrix} CHBr \\ | \\ CHBr \end{matrix}\!\!>\!O$, entständen. Statt dessen entstehen aus allen genannten Verbindungen Derivate des Aldehyds, also z. B. $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ COBr \end{matrix}$, d. h. Bromacetylbromid. Der Sauerstoff verbindet sich ganz mit dem einen Kohlenstoffatom und verdrängt die einwerthigen Atome, welche an das andere Kohlenstoffatom wandern, um dessen Valenzen vollständig zu sättigen.

Man könnte in diesen Thatsachen ein Zeichen sehen, dass die angenommene symmetrische Structur der Aethylenformel nicht der Wahrheit entspricht, wenn nicht zahlreiche ganz ähnliche Vorgänge bekannt wären. Das Glycol, $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$, verliert beim Erhitzen unter Umständen Wasser und man sollte erwarten, dass es dadurch in Aethylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, oder in eine Verbindung, deren Constitution die Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH(OH) \end{matrix}$ darstellt, übergehen würde. Es entsteht aber statt dessen gewöhnliches Aldehyd, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$. Genau ebenso verhalten sich die Homologen des Glycols, die Propylen- und Butylen-Glycole. Eine der Formel H_2C=CH(OH) entsprechende Verbindung darzustellen, ist trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen. Es entsteht jedesmal statt derselben Aldehyd, wenn man ein H des Aethylens durch (OH) zu ersetzen versucht. Statt der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome wird das Sauerstoffatom an ein C doppelt gebunden, und an das andere C ist ein H gewandert. — Auch bei complicirteren Verbindungen wird die analoge Umlagerung beobachtet, immer wenn man eine Verbindung darzustellen sucht, welche Hydroxyl an doppelt gebundenem Kohlenstoff enthalten soll. Aus Monochlorpropylen, CH_3–CCl=CH_2, entsteht z. B., wenn man Cl gegen OH austauschen will, Aceton, CH_3–CO–CH_3 statt CH_3–CH(OH)=CH_2, durch dieselbe Atomverschiebung, die vorher besprochen wurde. — Diese Wiederholung in allen analogen Fällen beweist deutlich, dass die Umlagerung durch die Unbeständigkeit einer bestimmten Atomgruppirung hervorgerufen wird.

281. Die Feststellung der Constitution wird durch die Umwandlung isomerer Verbindungen in einander selbstverständlich erschwert, und sie würde unmöglich werden, wenn die Atomwanderung nicht verhältnissmässig selten vorkäme. Vom Standpunkte der Atomverkettungslehre erscheint daher die Umlagerung als eine abnorme Reaction und man hat versucht, dieselbe, wo sie auftritt, durch mehrere gleichzeitig oder rasch hinter einander stattfindende normale Reactionen, d. h. durch Einflüsse, die von ausserhalb auf das Molecül wirken, zu erklären. Den Anstoss

hierzu bietet die Erfahrung, dass man manche isomere Verbindungen thatsächlich durch mehrere einfache auf einander folgende Reactionen in einander überführen kann. Aus dem gewöhnlichen Propylalkohol, $CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2(OH)$, erhält man den sogenannten Isopropylalkohol, indem man zunächst durch Einwirkung von JH das OH gegen J austauscht. Das entstehende Propyljodid, $CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2J$, mit Kalilauge erhitzt, giebt dann leicht durch Abspaltung von JH Propylen, $CH_3\text{–}CH{=}CH_2$. Dieses aber verbindet sich mit freier Jodwasserstoffsäure durch Addition und bildet dabei Isopropyljodid, $CH_3\text{–}CHJ\text{–}CH_3$, in welchem schliesslich wieder J durch (OH) verdrängt werden kann, so dass Isopropylalkohol, $CH_3\text{–}CH(OH)\text{–}CH_3$, entsteht. Die Vergleichung der Formeln zeigt, worauf die Ueberführung beruht. Die Bestandtheile des Jodwasserstoffs nehmen bei der Addition eine andere relative Stellung gegen das Kohlenstoffskelett an, als sie vor der Abspaltung hatten (§. 384).

Wenn nun diese Reihe von Reactionen sich unmittelbar nach einander vollziehen würde, so dass sie nur als **eine** Reaction erschiene, so würde die Umwandlung der Propyl- in die Isopropylverbindung als Atomwanderung erscheinen. Der Gedanke wird daher nahe gelegt, dass die beobachteten Fälle von Umlagerung auch nur scheinbar durch Atomwanderung, in Wirklichkeit aber durch eine Reihe gleichzeitiger normaler Reactionen zu erklären seien. Das Propylamin aus Propylalkohol, $CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2(NH_2)$, wird z. B. durch salpetrige Säure zum Theil in Isopropylalkohol übergeführt. Zugleich aber bildet sich, neben gewöhnlichem Propylalkohol, Propylen und man hat daher die Bildung des Isopropylalkohols erklärt durch Addition von Wasser an Propylen:



$$\begin{array}{c} CH_3\text{–}CH{=}CH_2 \\ +\ HO\text{–}H \end{array} \text{ giebt } CH_3\text{–}CH(OH)\text{–}CH_3.$$

Unter anderen Umständen ist es freilich nicht gelungen, Propylen direct mit H_2O zu verbinden. Es bleibt daher die Erklärung zweifelhaft. In einem anderen Beispiel dagegen liess sich Aehnliches besser begründen. Man weiss seit lange, dass Cyanallyl, dessen Constitution [als Derivat des Allylalkohols (§. 275)] durch die Formel $CH_2{=}CH\text{–}CH_2(CN)$ ausgedrückt werden muss, durch Behandeln mit Kalilauge in Crotonsäure übergeht. Das CN wird dabei, wie oft erwähnt, in COOH umgewandelt. Aber die Constitutionsformel der entstehenden festen Crotonsäuren ist nach allen bekannten in Betracht kommenden Eigenschaften $CH_3\text{–}CH{=}CH\text{–}COOH$. Die isomere Säure $CH_2{=}CH\text{–}CH_2\text{–}COOH$, deren Bildung man nach der Constitution des Cyanallyls erwarten sollte, kennt man auch und kann leicht constatiren, dass sie völlig verschieden ist von der Crotonsäure, die wirklich entsteht. Es scheint also eine Atomwanderung stattgefunden zu haben, durch welche zwei andere Kohlenstoffatome in doppelte Bindung gebracht wurden, und diese Annahme wird unterstützt durch die oben (§. 280) erwähnte Thatsache, dass die Isocrotonsäure auch beim Erhitzen für sich in feste Crotonsäure übergeht.

Wahrscheinlicher ist der Vorgang aber doch der, dass bei der Einwirkung von KOH, gleichzeitig mit der Umwandlung des CN, die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome gelöst und H_2O addirt wird. Es entsteht dadurch statt Isocrotonsäure, $CH_2{=}CH\text{–}CH_2\text{–}COOH$, die sogenannte β-Oxybuttersäure, $CH_3\text{–}CH(OH)\text{–}CH_2C\text{–}OOH$, und daraus weiter sogleich

die gewöhnliche Crotonsäure, $CH_3-CH=CH-COOH$, durch Abspaltung von H_2O. Man weiss, dass die β-Oxybuttersäure durch Erhitzen H_2O verliert und in Crotonsäure übergeht, ganz analog wie ihr Aldehyd, das Aldol, durch Wasserverlust einen Aldehyd der Crotonsäure liefert (§. 279). Dass aber wirklich vorübergehend eine solche unbeständige Verbindung mit Wasser gebildet wird, bestätigt sich dadurch, dass bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge Alkohol statt Wasser addirt wird und der Aethyläther der Oxybuttersäure, $CH_3-CH(OC_2H_5)-CH_2-COOH$, entsteht, welcher etwas beständiger ist als die Säure selbst; derselbe kann isolirt und nachgewiesen werden. Die scheinbare Atomwanderung kommt also ganz ähnlich zu Stande, wie die Umwandlung von Propyl- in Isopropyljodid. Bei der Abspaltung von H_2O geht mit dem OH ein H von dem benachbarten mittleren Kohlenstoffatom hinweg, während bei der Addition ein H an das Endkohlenstoffatom getreten war.

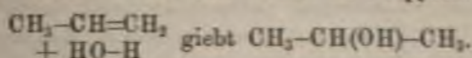
Offenbar kommt auch hierbei eine gewisse Bevorzugung einer bestimmten Atomverkettung vor einer anderen, welche nach der Verkettungslehre beide gleich möglich erscheinen, zum Ausdruck. Alle solche Umlagerungen, ob sie wirklich oder nur scheinbar auf Wanderung der Atome im Molecül beruhen, sind darum von grösstem Interesse für die Frage nach der Beständigkeit der denkbaren Verkettungsformen. Aber die Ermittelung der Constitution wird durch dieselben oft beträchtlich erschwert und unsicher gemacht.

282. Je höher das Moleculargewicht einer Kohlenstoffverbindung oder je grösser die Zahl der Atome in einem Molecül, desto schwieriger wird es, eine Constitutionsformel aufzustellen, weil damit zugleich auch die Verkettung der Atome in immer grösserer Mannigfaltigkeit verschieden sein kann. Beobachtungen ähnlicher Art führen zwar zu einer wahrscheinlichen Formel bei complicirteren, wie bei den betrachteten einfacheren Kohlenstoffverbindungen. Allein die Anzahl der controlirenden Thatsachen muss beträchtlich grösser sein oder aber die Wahrscheinlichkeit bleibt geringer, dass allen Eigenschaften der Verbindung in der Formel genügend Rechnung getragen ist. Unsere Kenntnisse über die Constitution werden im Allgemeinen unsicherer, je grösser das Moleculargewicht wird.

Man ermittelt die Constitution complicirter Verbindungen, indem man sie aus einfacheren mit schon bekannter Atomverkettung aufzubauen oder in solche zu zerlegen sucht. Dies kann bis zu einem gewissen Grade systematisch geschehen, indem man sich solcher Methoden bedient, deren Wirkung man in einzelnen Fällen bereits kennen gelernt hat. Denn die Erfahrung lehrt, dass dieselbe Art der Atomverkettung sehr häufig durch analoge Reactionen hergestellt oder gelöst wird, auch wenn die betreffenden Molecüle sonst ganz verschiedenartig zusammengesetzt und constituirt sind. Beispiele solcher allgemeinen synthetischen Methoden waren schon mehrfach zu erwähnen, wie die Vereinigung zweier Kohlenstoffketten durch Austausch von Halogenen gegen Alkoholradicale, die Anheftung eines Kohlenstoffatoms als Cyan, die Bildung von Aldehyden und Ketonen durch Erhitzen der Fettsäuresalze etc. Andere ähnliche allgemeine Methoden von grösserem oder kleinerem Wirkungskreise lehrt die specielle organische Chemie noch viele kennen.

hierzu bietet die Erfahrung, dass man manche isomere Verbindungen thatsächlich durch mehrere einfache auf einander folgende Reactionen in einander überführen kann. Aus dem gewöhnlichen Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2(OH)$, erhält man den sogenannten Isopropylalkohol, indem man zunächst durch Einwirkung von JH das OH gegen J austauscht. Das entstehende Propyljodid, $CH_3-CH_2-CH_2J$, mit Kalilauge erhitzt, giebt dann leicht durch Abspaltung von JH Propylen, $CH_3-CH=CH_2$. Dieses aber verbindet sich mit freier Jodwasserstoffsäure durch Addition und bildet dabei Isopropyljodid, $CH_3-CHJ-CH_3$, in welchem schliesslich wieder J durch (OH) verdrängt werden kann, so dass Isopropylalkohol, $CH_3-CH(OH)-CH_3$, entsteht. Die Vergleichung der Formeln zeigt, worauf die Ueberführung beruht. Die Bestandtheile des Jodwasserstoffs nehmen bei der Addition eine andere relative Stellung gegen das Kohlenstoffskelett an, als sie vor der Abspaltung hatten (§. 384).

Wenn nun diese Reihe von Reactionen sich unmittelbar nach einander vollziehen würde, so dass sie nur als eine Reaction erschiene, so würde die Umwandlung der Propyl- in die Isopropylverbindung als Atomwanderung erscheinen. Der Gedanke wird daher nahe gelegt, dass die beobachteten Fälle von Umlagerung auch nur scheinbar durch Atomwanderung, in Wirklichkeit aber durch eine Reihe gleichzeitiger normaler Reactionen zu erklären seien. Das Propylamin aus Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2(NH_2)$, wird z. B. durch salpetrige Säure zum Theil in Isopropylalkohol übergeführt. Zugleich aber bildet sich, neben gewöhnlichem Propylalkohol, Propylen und man hat daher die Bildung des Isopropylalkohols erklärt durch Addition von Wasser an Propylen:



$$\begin{matrix} CH_3-CH=CH_2 \\ + HO-H \end{matrix} \text{ giebt } CH_3-CH(OH)-CH_3.$$

Unter anderen Umständen ist es freilich nicht gelungen, Propylen direct mit H_2O zu verbinden. Es bleibt daher die Erklärung zweifelhaft. In einem anderen Beispiel dagegen liess sich Aehnliches besser begründen. Man weiss seit lange, dass Cyanallyl, dessen Constitution [als Derivat des Allylalkohols (§. 275)] durch die Formel $CH_2=CH-CH_2(CN)$ ausgedrückt werden muss, durch Behandeln mit Kalilauge in Crotonsäure übergeht. Das CN wird dabei, wie oft erwähnt, in COOH umgewandelt. Aber die Constitutionsformel der entstehenden festen Crotonsäuren ist nach allen bekannten in Betracht kommenden Eigenschaften $CH_3-CH=CH-COOH$. Die isomere Säure $CH_2=CH-CH_2-COOH$, deren Bildung man nach der Constitution des Cyanallyls erwarten sollte, kennt man auch und kann leicht constatiren, dass sie völlig verschieden ist von der Crotonsäure, die wirklich entsteht. Es scheint also eine Atomwanderung stattgefunden zu haben, durch welche zwei andere Kohlenstoffatome in doppelte Bindung gebracht wurden, und diese Annahme wird unterstützt durch die oben (§. 280) erwähnte Thatsache, dass die Isocrotonsäure auch beim Erhitzen für sich in feste Crotonsäure übergeht.

Wahrscheinlicher ist der Vorgang aber doch der, dass bei der Einwirkung von KOH, gleichzeitig mit der Umwandlung des CN, die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome gelöst und H_2O addirt wird. Es entsteht dadurch statt Isocrotonsäure, $CH_2=CH-CH_2-COOH$, die sogenannte β-Oxybuttersäure, $CH_3-CH(OH)-CH_2C-OOH$, und daraus weiter sogleich

die gewöhnliche Crotonsäure, $CH_3-CH=CH-COOH$, durch Abspaltung von H_2O. Man weiss, dass die β-Oxybuttersäure durch Erhitzen H_2O verliert und in Crotonsäure übergeht, ganz analog wie ihr Aldehyd, das Aldol, durch Wasserverlust einen Aldehyd der Crotonsäure liefert (§. 279). Dass aber wirklich vorübergehend eine solche unbeständige Verbindung mit Wasser gebildet wird, bestätigt sich dadurch, dass bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge Alkohol statt Wasser addirt wird und der Aethyläther der Oxybuttersäure, $CH_3-CH(OC_2H_5)-CH_2-COOH$, entsteht, welcher etwas beständiger ist als die Säure selbst; derselbe kann isolirt und nachgewiesen werden. Die scheinbare Atomwanderung kommt also ganz ähnlich zu Stande, wie die Umwandlung von Propyl- in Isopropyljodid. Bei der Abspaltung von H_2O geht mit dem OH ein H von dem benachbarten mittleren Kohlenstoffatom hinweg, während bei der Addition ein H an das Endkohlenstoffatom getreten war.

Offenbar kommt auch hierbei eine gewisse Bevorzugung einer bestimmten Atomverkettung vor einer anderen, welche nach der Verkettungslehre beide gleich möglich erscheinen, zum Ausdruck. Alle solche Umlagerungen, ob sie wirklich oder nur scheinbar auf Wanderung der Atome im Molecül beruhen, sind darum von grösstem Interesse für die Frage nach der Beständigkeit der denkbaren Verkettungsformen. Aber die Ermittelung der Constitution wird durch dieselben oft beträchtlich erschwert und unsicher gemacht.

282. Je höher das Moleculargewicht einer Kohlenstoffverbindung oder je grösser die Zahl der Atome in einem Molecül, desto schwieriger wird es, eine Constitutionsformel aufzustellen, weil damit zugleich auch die Verkettung der Atome in immer grösserer Mannigfaltigkeit verschieden sein kann. Beobachtungen ähnlicher Art führen zwar zu einer wahrscheinlichen Formel bei complicirteren, wie bei den betrachteten einfacheren Kohlenstoffverbindungen. Allein die Anzahl der controlirenden Thatsachen muss beträchtlich grösser sein oder aber die Wahrscheinlichkeit bleibt geringer, dass allen Eigenschaften der Verbindung in der Formel genügend Rechnung getragen ist. Unsere Kenntnisse über die Constitution werden im Allgemeinen unsicherer, je grösser das Moleculargewicht wird.

Man ermittelt die Constitution complicirter Verbindungen, indem man sie aus einfacheren mit schon bekannter Atomverkettung aufzubauen oder in solche zu zerlegen sucht. Dies kann bis zu einem gewissen Grade systematisch geschehen, indem man sich solcher Methoden bedient, deren Wirkung man in einzelnen Fällen bereits kennen gelernt hat. Denn die Erfahrung lehrt, dass dieselbe Art der Atomverkettung sehr häufig durch analoge Reactionen hergestellt oder gelöst wird, auch wenn die betreffenden Molecüle sonst ganz verschiedenartig zusammengesetzt und constituirt sind. Beispiele solcher allgemeinen synthetischen Methoden waren schon mehrfach zu erwähnen, wie die Vereinigung zweier Kohlenstoffketten durch Austausch von Halogenen gegen Alkoholradicale, die Anheftung eines Kohlenstoffatoms als Cyan, die Bildung von Aldehyden und Ketonen durch Erhitzen der Fettsäuresalze etc. Andere ähnliche allgemeine Methoden vo[illegible]sserem oder kleinerem Wirkungskreise lehrt die specielle organisch[illegible] noch viele kennen.

Es gelingt daher in der Regel, eine Verbindung von vorher bestimmter Constitution aus einfacheren Bestandtheilen aufzubauen. Soll z. B. ein Kohlenwasserstoff von der Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ dargestellt werden, so wird man versuchen, ein CH_3 an Stelle von J in das tertiäre Butyljodid, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH^3\\J\end{matrix}$, oder zwei CH_3 an Stelle von zwei Cl in das Acetonchlorid, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$, einzuführen. Man weiss, dass dies unter Umständen durch Einwirkung von Zinkmethyl gelingen kann und in der That erhält man aus beiden genannten Verbindungen ein und dasselbe Pentan, welches von den anderen bekannten Kohlenstoffwasserstoffen von gleicher Zusammensetzung C_5H_{12}, aber von vermuthlich anderer Constitution, verschieden ist.

Oft geben die Eigenschaften einer Verbindung Anhaltspunkte, um nach Analogie auf ihre vermuthliche Constitution zu schliessen und den Weg zur Darstellung der Verbindung und zur Bestätigung der vermutheten Constitution zu finden. Die Bernsteinsäure z. B. mit der Zusammensetzung $C_4H_6O_4$ ist eine zweibasische Säure und enthält danach wahrscheinlich zweimal die Carboxylgruppe COOH, welche in den Fettsäuren einmal enthalten ist. Zieht man $2\,CO_2H$ von der empirischen Formel ab, so bleibt die Atomgruppe C_2H_4 zur Vermittelung des Zusammenhangs und wenn man darin die Atomverkettung vorläufig unbestimmt lässt, so kann man die Constitution der Bernsteinsäure vermuthungsweise durch die Formel $C_2H_4<\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ ausdrücken. Eine Verbindung von dieser Atomverkettung lässt sich aber erhalten, wenn man aus Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, das Cyanid, $C_2H_4(CN)_2$ darstellt, und die Cyangruppe in die Carboxylgruppe umwandelt, wie bei der Darstellung von Essigsäure aus Cyanäthyl. Der Versuch liefert in der That eine Verbindung, welche mit der natürlich vorkommenden Bernsteinsäure in allen Stücken identisch ist. Mit Rücksicht auf die wahrscheinliche Constitution des Aethylens hat man daher für die Bernsteinsäure die Constitutionsformel $\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\CH_2-COOH\end{matrix}$.

Wenn keine genügenden Anhaltspunkte zur vorläufigen Beurtheilung der Constitution vorliegen, so muss man versuchen, durch geeignete Mittel die Verbindung in andere Verbindungen von bekannter Constitution oder einfacherer Zusammensetzung umzuwandeln. Manchmal gelingt dies, ohne das Kohlenstoffskelett zu zerreissen. Wenn man z. B. an der Weinsäure, $C_4H_6O_6$, beobachtet, dass sie sich durch Jodwasserstoff in Bernsteinsäure überführen lässt, welche der empirischen Formel nach zwei O weniger enthält, so kann man daraus schliessen, dass beide Säuren analoge Constitution besitzen. Wenn man nun noch weiter weiss, dass die Wirkung der Jodwasserstoffsäure öfter die Hydroxylgruppe OH durch H ersetzt, so darf man vermuthen, dass die Weinsäure eine Bernsteinsäure ist, in welcher zwei H durch OH ersetzt sind: $C_2H_2(OH)_2<\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$. Auf Grund dieser Vermuthung kann man dann die Bernsteinsäure durch geeignete Methoden in Weinsäure überzuführen versuchen, und wenn der Versuch gelingt, wie

säure *c*, und in der Paraoxybenzoësäure *d* durch OH ersetzt angenommen würde.

Nun kann man weiter in jeder der Oxybenzoësäuren vermittelst anderer Reactionen das Carboxyl, COOH, durch H ersetzen, während OH unverändert bleibt. Man erhält dadurch Phenol, $C_6H_5(OH)$, in welchem das OH eines der drei Wasserstoffatome *b*, *c* oder *d* ersetzt, wie in der betreffenden Oxybenzoësäure, aus welcher es herstammt. Trotzdem hat aber dieses Phenol stets dieselben Eigenschaften, wie sie auch an dem gewöhnlichen aus Theer gewonnenen Phenol beobachtet werden. Man muss daher annehmen, dass jedes der drei Wasserstoffatome *b*, *c* und *d* gegen das Kohlenstoffskelett des Benzols die gleiche relative Stellung habe.

Endlich kann man aber auch aus Phenol Benzoësäure darstellen, mit all ihren Eigenschaften wie bei jeder anderen Herkunft, indem man durch geeignete Reactionen OH gegen COOH austauscht. Daraus folgt, dass das OH in dem Phenol und das COOH in der Benzoësäure gleiche relative Stellung gegen das Kohlenstoffskelett des Benzols einnehmen. Das Radical COOH in der Benzoësäure steht aber nach der Voraussetzung an Stelle des mit *a* bezeichneten Wasserstoffatoms und es hat somit auch dieses letztere dieselbe relative Stellung gegen das Kohlenstoffskelett, wie die Wasserstoffatome *b*, *c* und *d*.

Aus den Beziehungen des Phenols und der Benzoësäure zu den Oxybenzoësäuren geht also mit Sicherheit hervor, dass mindestens vier verschiedene Wasserstoffatome des Benzolmolecüls gleichwerthig sind, da die Ersetzung derselben durch einen und denselben Bestandtheil identische, nicht isomere Derivate liefert.

Mehr als drei Disubstitutionsproducte des Benzols hat man bisher in keinem Falle glaubhaft beobachtet. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Constitution des Benzols überhaupt nicht mehr gestattet. Man muss annehmen, dass die Ersetzung eines der beiden übrigen Wasserstoffatome *e* und *f* durch OH ebenfalls eine der bekannten Oxybenzoësäuren ergeben würde, wenn wieder *a* durch COOH ersetzt ist. Mit anderen Worten, die Stellung jener beiden Wasserstoffatome gegen das mit *a* bezeichnete ist wahrscheinlicherweise gleich einer der Stellungen von *b*, *c* oder *d* gegen *a*. Unter dieser Voraussetzung müssen aber für *e* und *f* dieselben Schlüsse gelten wie für *b*, *c* oder *d*, und es ergiebt sich, dass alle sechs Wasserstoffatome des Benzols gegen das Kohlenstoffskelett gleichgestellt oder gleichwerthig sind.

285. Wenn die letztere Folgerung richtig ist, so kann die Isomerie der Benzolderivate mit gleichen substituirenden Bestandtheilen nur durch die verschiedenartige Stellung dieser Bestandtheile gegen einander, nicht aber durch Verschiedenheit der Stellung derselben gegen das Kohlenstoffskelett hervorgebracht werden. Mit dieser Anschauung steht die Erfahrung im Einklang, dass die Zahl der isomeren Disubstitutionsproducte nicht grösser gefunden wird, wenn beide Substituenten ungleicher Natur, als wenn sie identisch sind. Man kennt z. B. drei Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$, oder drei Dinitrobenzole, $C_6H_4(NO_2)_2$, etc., wie man drei Brombenzoësäuren, $C_6H_4(COOH)Br$, und drei Oxybenzoësäuren etc. kennt.

zahl der isomeren Derivate von bestimmter Zusammensetzung und die Beziehungen verschiedener solcher Derivate unter einander. Aus diesen Daten soll geschlossen werden, welcher Art die Ursache der Isomerien und welche Constitutionsformel dem Benzol beizulegen sei.

284. Man unterscheidet unter den Benzolderivaten Mono-, Di-, Trisubstitutionsproducte etc., je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome des Benzolmolecüls durch andere Bestandtheile ersetzt sind. Die erste für unseren Gegenstand wichtige Thatsache ist nun die, dass man niemals mehr als ein Monosubstitutionsproduct mit demselben substituirenden Bestandtheil hat erhalten können. Um gleichzeitig die Mannigfaltigkeit der bekannten Substitutionsproducte des Benzols zu charakterisiren, sei ausdrücklich hervorgehoben, dass man nur ein Chlor-, ein Brom- und ein Jodbenzol, C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5J, kennt, nur ein Amido- und ein Nitrobenzol, $C_6H_5(NH_2)$ und $C_6H_5(NO)_2$, nur ein Phenol, $C_6H_5(OH)$, und eine Benzoësäure, $C_6H_5(COOH)$, ein Methyl-, ein Aethylbenzol, $C_6H_5(CH_3)$, $C_6H_5(C_2H_5)$, etc. So oft ein H durch einen und denselben Bestandtheil ersetzt ist, hat man eine Verbindung mit identisch denselben Eigenschaften, woher sie auch stammen und wie sie dargestellt sein möge. Daraus geht bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig seien, insofern es in Bezug auf die Eigenschaften der resultirenden Verbindung gleichgültig ist, welches derselben durch einen anderen Bestandtheil ersetzt wird, — und dass man folglich annehmen muss, alle sechs H hätten die gleiche relative Stellung gegen das Kohlenstoffskelett des Benzols. Man kann aber die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme noch beträchtlich verstärken durch positive Argumente, wenn man die Disubstitutionsproducte und deren Beziehung zu den Monosubstitutionsproducten in Betracht zieht.

Von den Disubstitutionsproducten des Benzols kennt man für die meisten substituirenden Bestandtheile drei Isomere. Es existiren z. B. drei sogenannte Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(COOH)$, mit deutlich verschiedenen Eigenschaften. Da wir dieselben alle als Derivate desselben Benzols ansehen müssen, so ist die Isomerie nur durch die Annahme zu erklären, es sei in jeder der drei Säuren die relative Stellung des Hydroxyls, OH, und des Carboxyls, COOH, resp die Stellung der durch diese Radicale vertretenen Wasserstoffatome, zu einander oder zu dem Kohlenstoffskelett des Benzols eine andere.

Nun kann man durch geeignete Mittel in jeder der drei Oxybenzoësäuren, das OH, durch H ersetzen, und so Benzoësäure, $C_6H_5(COOH)$, darstellen. Man erhält dabei aber stets dieselbe Benzoësäure mit denselben Eigenschaften wie von jeder anderen Herkunft. Es folgt daraus, dass das Radical COOH in jeder der drei isomeren Oxybenzoësäuren gegen das Kohlenstoffskelett die gleiche Stellung hat. Ständen, als weitest gehende Voraussetzung, alle sechs Wasserstoffatome des Benzols in verschiedener Stellung gegen die Kohlenstoffatome, so müsste in jeder der drei Oxybenzoësäuren dasselbe H durch COOH ersetzt sein. Denkt man sich dieses mit a bezeichnet und die übrigen H durch b, c, d, e und f, so wäre die Isomerie der drei Säuren dadurch zu erklären, dass in jeder derselben ein anderes H, in der gewöhnlichen oder Metaoxybenzoësäure etwa b, in der Salicylsäure oder Orthooxybenzoë-

Es mögen nun die sechs Wasserstoffatome des Benzolmolecüls wieder mit den Buchstaben *a* bis *f* bezeichnet gedacht werden und an der Stelle des Wasserstoffatoms *a* stehe CH_3 im Toluol und folglich CO_2H in den daraus abgeleiteten Oxybenzoësäuren. Ferner sei wieder wie in §. 284 angenommen, dass Metaoxybenzoësäure entstehe, wenn das Wasserstoffatom *b*, Orthooxybenzoësäure, wenn *c* und Paraoxybenzoësäure, wenn *d* durch OH ersetzt ist. Schreibt man die Symbole der Wasserstoffatome oder der dafür substituirten Bestandtheile einzeln der Reihe nach neben einander, so kann demgemäss

		a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Metaoxybenzoësäure	durch die Formel	C_6	(CO_2H)	(OH)	H	H	H	H
Orthooxybenzoësäure	„ „ „	C_6	(CO_2H)	H	(OH)	H	H	H
Paraoxybenzoësäure	„ „ „	C_6	(CO_2H)	H	H	(OH)	H	H

dargestellt werden. Was durch Austausch der beiden letzten mit *e* und *f* bezeichneten H gegen OH entsteht, soll erst entschieden werden. Die obigen Festsetzungen müssen als Anhaltspunkte dienen, um beurtheilen zu können, welche Wasserstoffatome in einer bestimmten Verbindung vertreten sind.

Die Vertretung der einzelnen H durch OH kann nicht direct bewerkstelligt werden, sondern nur durch verschiedene auf einander folgende Reactionen, welche jedoch selbstverständlich alle so beschaffen sein müssen, dass sie voraussichtlich nur die Natur der substituirenden Bestandtheile, aber nicht deren relative Stellung ändern. Die erste zu betrachtende Reihe bilden folgende Reactionen.

Das Toluol (1) geht durch Einwirkung von Salpetersäure in ein Nitrobenzol (2) über, indem ein weiteres H durch NO_2 ersetzt wird. Oxydirt man danach CH_3 zu CO_2H (3), verwandelt darauf NO_2 durch Reduction in NH_2 (4) und ersetzt endlich dieses durch OH, so erhält man Paraoxybenzoësäure (5). Man kann daher annehmen, dass dasjenige H, welches anfänglich durch NO_2 und schliesslich durch OH ersetzt ist, das Wasserstoffatom *d* sei. Die Derivate, welche nach einander bei dieser ersten Reihe von Reactionen gebildet werden, können demgemäss durch folgende Formeln dargestellt werden.

I. Reihe:

		a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	
1)	C_6	CH_3	H	H	H	H	H	. . . Toluol,
2)	C_6	CH_3	H	H	NO_2	H	H	. . . Nitrotoluol (Para),
3)	C_6	CO_2H	H	H	NO_2	H	H	. . . Nitrobenzoësäure (Para),
4)	C_6	CO_2H	H	H	NH_2	H	H	. . . Amidobenzoësäure (Para),
5)	C_6	CO_2H	H	H	OH	H	H	. . . Paraoxybenzoësärue.

Bezüglich der Details der Reactionen muss natürlich hier wie im Folgenden auf die Beschreibung in dem speciellen Theil verwiesen werden.

Durch die II. und III. Reihe von Reactionen werden nun zwei andere H durch OH ersetzt in folgender Weise: Das Nitrotoluol (2) der I. Reihe giebt durch Reduction Toluidin (6), und in diesem (als Acetverbindung, in welcher NH_2 gegen Oxydation geschützt ist) lässt sich ein H durch Brom ersetzen (7). Wenn danach NH_2 wieder gegen H ausgetauscht wird,

hat man ein Bromtoluol (8), welches der Metareihe angehört und n Metaoxybenzoësäure übergeht, wenn man CH_3 zu CO_2H oxydirt) und Br gegen OH vertauscht (10). Diese zweite Reihe von Reaction ann also dargestellt werden durch die Formeln:

II. Reihe:

		a	b	c	d	e	f	
2)	C_6	CH_3	H	H	NO_2	H	H	. . . Nitrotoluol (Para),
6)	C_6	CH_3	H	H	NH_2	H	H	. . . Toluidin (Para),
7)	C_6	CH_3	Br	H	NH_2	H	H	. . . Bromtoluidin,
8)	C_6	CH_3	Br	H	H	H	H	. . . Bromtoluol (Meta),
9)	C_6	CO_2H	Br	H	H	H	H	. . . Brombenzoësäure (Meta),
10)	C_6	CO_2H	OH	H	H	H	H	. . . Metaoxybenzoësäure.

Denn der Voraussetzung gemäss liefert die Ersetzung des Wasserstoffatoms *b* durch OH Metaoxybenzoësäure. — Aber Metabromtoluol, mit genau denselben Eigenschaften wie das Bromtoluol (8) der I. Reihe, gewinnt man aus dem Bromtoluidin (7) derselben Reihe noch uf anderem complicirteren Wege, indem man nämlich die Acetverbindung des Bromtoluidins (7) nitrirt (10), das NH_2 durch H ersetzt (11), das NO_2 zu NH_2 reducirt (12), Br gegen H vertauscht (13) und schliesslich NH_2 durch Br ersetzt (14). In dem neuen Bromtoluol steht jetzt das Br n der Stelle des NO_2, welches in das Bromtoluidin (7) eingeführt wurde. Es kann also nicht die Stellen *b* oder *d* einnehmen, weil diese beim Eintritt des NO_2 bereits durch Br und NH_2 ersetzt waren. Es kann ferner nicht die Stelle *c* einnehmen, weil sonst nach der Voraussetzung das erhaltene Bromtoluol (durch Oxydation von CH_3 und Austausch des Br gegen OH) Orthooxybenzoësäure liefern müsste. Das neue Bromtoluol (14) ist ber mit dem früheren (7) identisch und wie dieses mit der Metaybenzoësäure verwandt. Wenn es trotzdem das Br nicht an derselben telle enthalten soll, so muss eines der noch verfügbaren Wasserstoffome, angenommen *f*, ersetzt sein. Diesem Wasserstoffatom muss aber selbe Stellung gegen *a* zugeschrieben werden, wie dem Wasserffatom *b*. Die III. Reihe von Reactionen kann somit durch folgende rmeln dargestellt werden:

III. Reihe:

		a	b	c	d	e	f	
7)	C_6	CH_3	Br	H	NH_2	H	H	Bromtoluidin,
[illegible]	C_6	CH_3	Br	H	NH_2	H	NO_2	Nitrobromtoluidin,
[illegible]	C_6	CH_3	Br	H	H	H	NO_2	Nitrobromtoluol,
[illegible]	C_6	CH_3	Br	H	H	H	NH_2	Bromtoluidin, verschieden von 7),
[illegible]	C_6	CH_3	H	H	H	H	NH_2	Toluidin (Meta), verschieden von 6),
[illegible]	C_6	CH_3	H	H	H	H	Br	Bromtoluol (Meta), identisch mit 8),
		CO_2H	H	H	H	H	Br	Metabrombenzoësäure, identisch mit 9),
		CO_2H	H	H	H	H	OH	Metaoxybenzoësäure, identisch mit 10).

IV. und V. Reihe von Reactionen gehen beide von der Metabromsäure aus, welche mit der Metaoxybenzoësäure verwandt ist und n bisherigen Ergebnissen durch eine der Formeln 9) oder 16) dar-

gestellt werden kann. Für die weiteren Schlüsse ist es gleichgültig, ob man sich das Bromatom an der Stelle *b* oder *f* denkt. Durch Nitriren dieser Brombenzoësäure entstehen gleichzeitig zwei isomere Nitrobrombenzoësäuren (18 und 21), die beide in gleicher Weise behandelt (durch Reduction des NO_2 zu NH_2 und Vertauschen von Br gegen H) eine Amidobenzoësäure (19 und 22) mit identischen Eigenschaften liefern. Die Isomerie der beiden Nitrobrombenzoësäuren und die Gleichheit der daraus abgeleiteten Amidosäuren, welche kein Brom mehr enthalten, kann nur so erklärt werden, dass das in der Brombenzoësäure eintretende NO_2 zwei verschiedene gegen das Bromatom ungleich gestellte Wasserstoffatome ersetzt hat, welche jedoch gegen das CO_2H in *a* gleichgestellt sind. — Nun giebt weiter die Umwandlung von NH_2 in OH in beiden Fällen Salicylsäure oder Orthooxybenzoësäure (20 und 23). Demnach kann das NO_2, welches jetzt durch OH ersetzt ist, weder in *b* oder *f*, noch in *d* gestanden haben, weil man sonst Meta- oder Paraoxybenzoësäure erhalten müsste. Es bleiben also dafür nur die beiden Stellen *c* und *e* übrig.

IV. Reihe:

		a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	
16)	C_6	CO_2H	H	H	H	H	Br	. . . Metabrombenzoësäure,
18)	C_6	CO_2H	H	NO_2	H	H	Br	. . . verschieden von 21),
19)	C_6	CO_2H	H	NH_2	H	H	H	. . . identisch mit 22),
20)	C_6	CO_2H	H	OH	H	H	H	. . . Salicylsäure.

V. Reihe:

		a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	
16)	C_6	CO_2H	H	H	H	H	Br	. . . Metabrombenzoësäure,
21)	C_6	CO_2H	H	H	H	NO_2	Br	. . . verschieden von 18),
22)	C_6	CO_2H	H	H	H	NH_2	H	. . . identisch mit 19),
23)	C_6	CO_2H	H	H	H	OH	H	. . . Salicylsäure.

Von der Stelle *c* wissen wir nach der Voraussetzung, dass ihre Besetzung mit OH Salicylsäure liefert und von der Stelle *e* wird dies durch die letzterwähnten Thatsachen bewiesen. Die beiden Wasserstoffatome *c* und *e* sind also auch gegen *a* gleich gestellt, aber in anderer Art als *b* und *f*.

Das OH ist jetzt an jede der fünf möglichen Stellen an dem Benzolskelett gerückt, an welchem CO_2H stets dieselbe Stelle inne hatte und der Beweis des §. 284 ist damit vervollständigt. Wir können zusammenfassend jetzt mit Sicherheit sagen, dass die sechs Wasserstoffatome des Benzolmoleküls alle dieselbe Stellung gegen das Kohlenstoffskelett haben. Sie sind thatsächlich alle gleichwerthig. Daher giebt es keine Isomeren unter den Monosubstitutionsproducten. Aber gegen einander sind die Wasserstoffatome nicht alle gleich gestellt. Dies ist die Ursache, dass Isomerien beobachtet werden, sobald mehr als ein H durch andere Bestandtheile ersetzt ist. Die beobachteten Isomerien nöthigen, drei verschiedenartige Stellungen der Wasserstoffatome gegen einander als möglich anzuerkennen, nicht mehr und nicht weniger. Für die relative Stel-

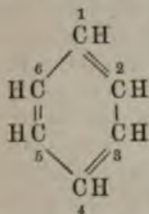
lung eines jeden H gegen alle übrigen gilt dasselbe, was oben für ein specielles mit *a* bezeichnetes H bewiesen wurde. Es steht nämlich jedes Wasserstofftom zweimal zwei anderen in gleicher Stellung und dem fünften allein in besonderer Stellung gegenüber. Jedes H nimmt gegen zwei andere die Stellung ein, wie CO_2H gegen OH in der Salicylsäure oder Orthooxybenzoësäure, welche als Orthostellung bezeichnet wird; gegen weitere zwei die sogenannte Metastellung, wie CO_2H gegen OH in der Metaoxybenzoësäure; und gegen das letzte endlich steht es allein in der Parastellung, wie CO_2H gegen OH in der Paraoxybenzoësäure. — Worauf die Verschiedenheit dieser drei Stellungen beruht, bleibt vorläufig noch unbekannt. Man könnte nun die Untersuchung auf dem bisherigen Wege fortführen, indem man versuchte, aus den Disubstitutionsproducten, bei bestimmter unveränderter Stellung der beiden Substituenten, alle möglichen Trisubstitutionsproducte darzustellen und auf ihre Gleichheit und Verschiedenheit zu untersuchen. Es müssten sich dadurch zunächst rein empirisch die wesentlichsten Unterschiede der drei Reihen von Disubstitutionsproducten ergeben, welche schliesslich auf die Ursache der Verschiedenheit und auf eine Constitutionsformel des Benzols und seiner Derivate hinleiten würden. Dazu wäre aber ein sehr vollständiges umfangreiches Beobachtungsmaterial nöthig, wie es bisher noch nicht vorhanden. Man hat daher mit Erfolg einen kürzeren Weg eingeschlagen. Man hat versucht, eine Constitutionsformel für das Benzol aufzustellen, welche den besprochenen sicher bekannten Eigenschaften der Benzolderivate Rechnung trägt. Wenn dies gelungen ist, bleibt nur noch zu zeigen, dass auch alle weiteren bekannten mehr vereinzelten Thatsachen mit dieser Formel in Uebereinstimmung zu bringen sind.

287. Durch das Ergebniss der bisherigen Betrachtungen wird nun in der That die Auswahl unter den nach der Verkettungslehre zahlreich möglichen Formeln für C_6H_6 auf ganz wenige Fälle eingeschränkt. Die Constitutionsformel des Benzols muss in erster Linie der Anforderung genügen, dass alle sechs H gleichwerthig gebunden erscheinen. Dazu ist nöthig, dass jedes der C, welches überhaupt Wasserstoffatome bindet, mit gleich vielen H verbunden sei und in gleicher Weise mit den übrigen Theilen des Molecüls zusammenhänge. Für die Vertheilung des Wasserstoffs an die Kohlenstoffatome sind daher nur drei Fälle möglich: 1) Jedes C hält ein H fest; 2) drei der C binden je zwei H; 3) die H sind zu je dreien nur an zwei C gebunden. — Man kann nun in jedem dieser Fälle Formeln construiren, in welchen die mit H verbundenen C unter einander und mit den übrigen C gleichartig verkettet erscheinen. Allein in dem zweiten und dritten Falle kann nicht gleichzeitig auch der weiteren Forderung an eine Benzolformel genügt werden, dass die relative Stellung der H gegen einander drei isomere Disubstitutionsproducte gestatten soll. Denn wenn man sich an einem C ein H vertreten denkt, so kann in diesen Fällen ein zweiter Substituent immer nur entweder an demselben oder an einem der anderen gleichartig gebundenen C eintreten. Eine dritte Möglichkeit ist eben durch die erste Forderung ausgeschlossen.

Es bleibt also nur die Annahme, dass jedes C mit einem H ver-

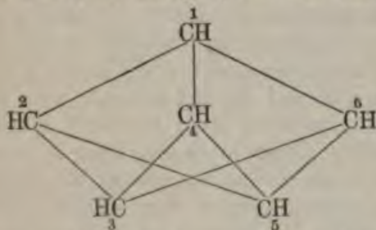
bunden sei, noch näher zu untersuchen. Bei dieser Annahme hat jedes C drei Valenzen zur Verkettung mit dem übrigen verfügbar. Diese können nicht von einem anderen C durch dreifache Bindung gesättigt sein, da sonst kein Zusammenhalt des ganzen Molecüls möglich wäre. Es muss also jedes C entweder mit zwei, oder mit drei anderen C direct verbunden sein.

Soll jedes C nur mit zwei anderen direct verkettet sein, während alle Valenzen gesättigt sind, so muss das eine derselben doppelt gebunden sein. Die einzige mögliche Verkettung dieser Art, ein Ring aus allen sechs C mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung wird durch das nebenstehende Schema dargestellt.



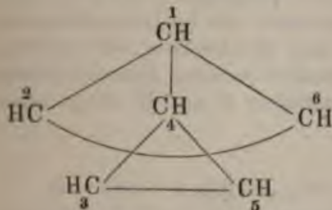
Dieses Schema ist zuerst als Benzolformel aufgestellt und bei den meisten Speculationen über die Theorie der Benzolderivate benutzt worden. Dasselbe lässt aber streng genommen mehr isomere Disubstitutionsproducte möglich scheinen als man wirklich kennt. Denn wenn z. B. ein H an dem mit 1 bezeichneten C vertreten ist, so kann man unzweifelhaft drei verschiedene Formeln erhalten, indem man den zweiten substituirenden Bestandtheil an einem der mit 2, 3 oder 4 bezeichneten C eintreten lässt. Die Vertretung von H an den Kohlenstoffatomen 1 und 5 ergiebt dieselbe Formel wie die Vertretung an 1 und 3, wenigstens wenn die beiden Substituenten gleicher Natur sind. Eine von den übrigen verschiedene Formel resultirt aber wieder bei dem Eintritt des zweiten Substituenten an dem Kohlenstoffatom 6. Der Unterschied in der Stellung an 1 und 6 oder an 1 und 2 beruht freilich nur darauf, dass die beiden C, welche die Substituenten festhalten, in dem einen Falle doppelt, in dem anderen einfach mit einander verbunden sind. Ein solcher Unterschied könnte aber nach anderen Erfahrungen über doppelte Bindung (vergl. §. 275) wesentliche Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten wohl bedingen. Jene Benzolformel genügt also den gestellten Anforderungen nur, wenn man in dem speciellen Falle der Benzolderivate derartige Verschiedenheiten vernachlässigen darf.

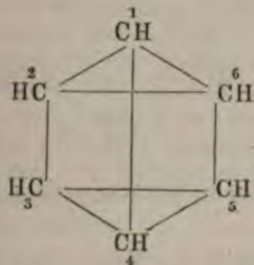
Unter der Bedingung, dass jedes C mit drei anderen direct verbunden sei, sind zwei Formeln möglich. Man findet dieselben leicht und überzeugt sich zugleich, dass es nicht mehr giebt, wenn man von einem ersten C ausgeht und die Unterschiede betrachtet, welche durch die Verkettung der fünf übrigen hervorgebracht werden können. Unter diesen fünf C sind die drei mit dem ersten direct verbundenen zu unterscheiden von den zwei übrigen, die nur indirect mit dem ersten in Verbindung stehen. Wenn man nun erstens annimmt, dass die beiden letzteren nicht direct unter einander verbunden seien, so ist dadurch die Verkettung aller bei nur einfacher Bindung vollständig bestimmt. Jedes derselben muss mit jedem der drei übrigen durch je eine Valenz verbunden sein, wodurch an diesen gerade alle 6 disponiblen Valenzen gesättigt werden, wie das beistehende Schema versinnlicht.



Wenn man diese Art der Verkettung in mehr symmetrischer Form zeichnet, etwa wie nebenstehend, so erkennt man, dass alle C wirklich gleichartig gebunden sind. Zugleich aber sieht man auch, besonders deutlich an dem ersten Schema, dass dieselbe nur zwei isomere Disubstitutionsproducte zulässt. Denn wenn der eine Substituent an dem mit 1 bezeichneten C steht, so kann der andere nur entweder an einem der direct mit 1 verbundenen C (2, 4 oder 6) oder mit einem der indirect verbundenen (3 oder 5) eintreten. Diese Formel entspricht also nicht den Eigenschaften des Benzols.

Sind nun zweitens die zwei mit dem ersten nicht direct zusammenhängenden C unter einander verkettet, so ist wieder der übrige Zusammenhang bei nur einfacher Bindung völlig bestimmt. Es bleiben vier Valenzen, um diese zwei C mit den anderen drei zu verketten. Von diesen letzteren müssen daher auch zwei mit einander direct verbunden sein, um alle Valenzen zu sättigen. Die Art der Verkettung wird durch das nebenstehende Schema dargestellt, oder in mehr symmetrischer Gestalt:



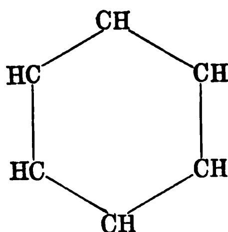


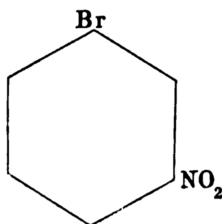
oder



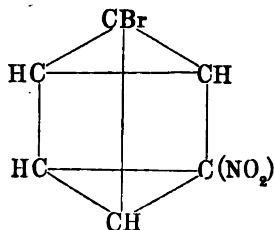
In den letzteren Formeln erkennt man wieder leicht, dass alle C gleichartig gebunden sind. Man überzeugt sich aber auch, dass gerade die drei verlangten Disubstitutionsproducte danach möglich sind. Wenn der erste Substituent wieder an dem mit 1 bezeichneten C steht, so kann der zweite 1) an eines der beiden C treten, welche mit dem ersten C nicht direct verbunden sind (an 3 oder 5), 2) an eines der beiden C, welche mit dem ersten direct und unter einander verbunden sind (an 2 und 6), 3) an das mit 4 bezeichnete vereinzelte C. Diese Formel, welche häufig als Prismenformel angesprochen wird, weil sie sich durch ein dreiseitiges Prisma darstellen lässt, in dessen Ecken die C sich befinden und in dessen Kanten die Bindungen verlaufen, ist demnach die einzige, welche den gestellten Anforderungen an eine Constitutionsformel des Benzols vollkommen genügt; denn andere Formeln als die besprochenen sind überhaupt nicht möglich.

Die thatsächliche Erfahrung gestattet noch nicht, auf directerem Wege die Verkettung der Kohlenstoffatome in dem Benzolmolecül zu ermitteln und alle weiteren Erklärungsversuche und Speculationen bezüglich der Isomerie der Benzolderivate und deren Beziehungen zu einander knüpfen an Eigenschaften der Benzolformel an, die wesentlich nur darauf beruhen, dass die sechs Kohlenstoffatome, jedes mit einem Wasserstoffatome verbunden, zu einem Ringe verkettet sind. Es kommt dabei meistens nicht in Betracht, wie die bei solcher Verkettung disponibel gebliebenen Valenzen des Kohlenstoffs sich unter einander sättigen, wenn nur die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome gewahrt bleibt. Man kann daher die wichtigsten Eigenschaften, welche die Benzolformel haben muss, schematisch dadurch ausdrücken, dass man die sechs C, jedes einem H, ringförmig oder zu einem Sechseck verbunden darstellt, ohne auf die übrigen Affinitäten Rücksicht zu nehmen, wie im nebenstehenden Schema. Häufig begnügt man sich, kurz und zweckmässig, die relative Stellung nur für die substituirenden Bestandtheile eines Benzolderivates vermittelst eines einfachen Sechsecks, in welchem C und H weggelassen sind, zu versinnlichen. Man schreibt z. B.:





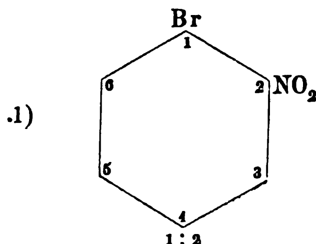
statt



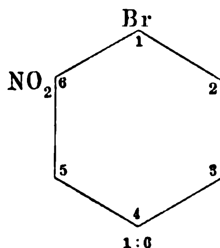
und diese Bezeichnung soll auch im Folgenden benutzt werden.

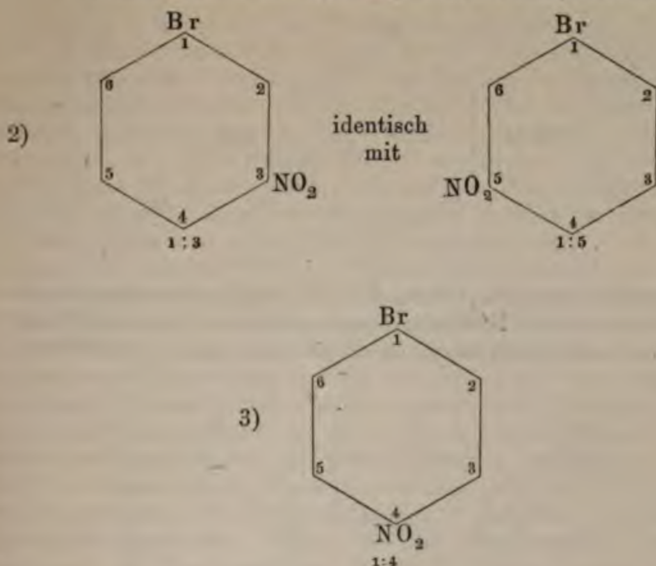
288. Es ist leicht zu erkennen, dass in den Ecken eines Sechsecks drei verschiedene Stellungen zweier Bestandtheile und nicht mehr angedeutet werden können. Man hat z. B. für Bromnitrobenzol, $C_6H_4Br(NO_2)$:

1)



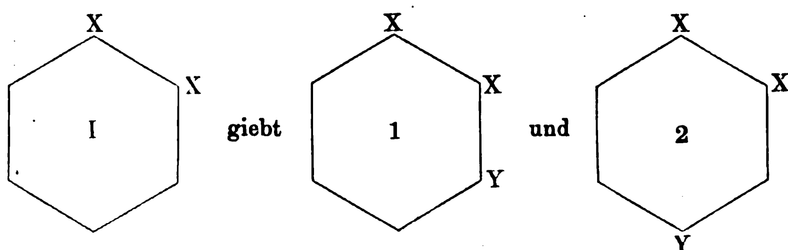
identisch mit



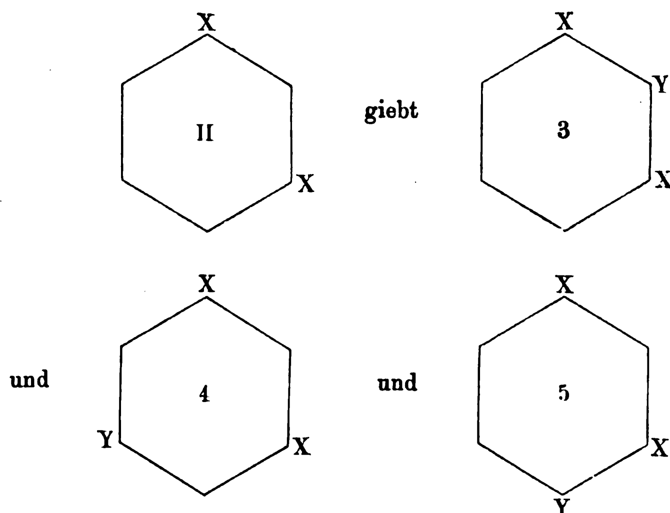


Bezeichnet man, wie geschehen, die Ecken des Sechsecks der Reihe nach mit 1 bis 6 (wobei es selbstverständlich gleichgültig ist, wo man beginnt und in welchem Sinne man die Zahlen auf einander folgen lässt), und setzt stets den einen Bestandtheil in die Ecke 1, so ist ersichtlich, dass der zweite Bestandtheil in je einer der Ecken 2 und 6 in gleicher Stellung dem ersten gegenüber sich befindet, und ebenso in je einer der Ecken 3 und 5. In der Ecke 4 jedoch, diametral der ersten gegenüber, nimmt er eine Stellung ein, die nur einmal in dem Schema vorkommt. Man pflegt diese drei verschiedenen Stellungen als 1 : 2-Stellung, 1 : 3-Stellung und 1 : 4-Stellung zu bezeichnen. Die 1 : 4-Stellung, die nur einmal in dem Schema vorkommt, heisst auch Parastellung. Sie repräsentirt die Derivate der Parareihe (§. 286). Von den beiden anderen Stellungen muss eine der Metareihe, die andere der Orthoreihe entsprechen. Welche Stellung die eine und die andere Reihe darstellt, kann noch näher entschieden werden durch die Beziehungen der Disubstitutionsproducte zu den Trisubstitutionsproducten.

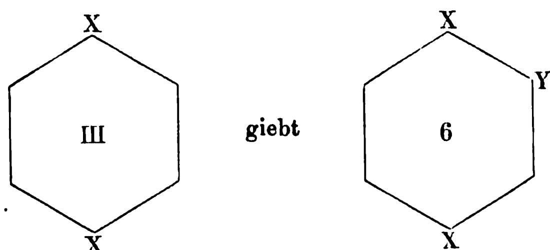
Die Constitution eines dreifach substituirten Benzolderivates kann schematisch dargestellt werden, indem man drei Ecken des Sechsecks mit den Symbolen der substituirenden Bestandtheile besetzt. Dadurch wird die relative Stellung eines jeden dieser Bestandtheile gegen die beiden anderen angedeutet. Wenn man sich nun in die Formeln der drei möglichen Disubstitutionsproducte $C_6H_4X_2$ mit zwei gleichartigen Bestandtheilen einen dritten verschiedenen Bestandtheil (Y) eingeführt denkt, so findet man leicht, dass sechs Formeln für ein Trisubstitutionsproduct $C_6H_3X_2Y$ entstehen. Es entspringen nämlich: I. zwei Formeln, wenn die beiden X in der 1 : 2-Stellung stehen, indem Y zu einem X in 1 : 3-Stellung und zu dem anderen entweder in 1 : 2-Stellung (1) oder in 1 : 4-Stellung (2) stehen kann:



II. drei Formeln, wenn die beiden X in 1:3-Stellung stehen, indem Y entweder zu beiden X in 1:2-Stellung (3) oder zu beiden X in 1:3-Stellung (4), oder zu einem X in 1:2-Stellung und zu dem anderen in 1:4-Stellung (5) stehen kann:



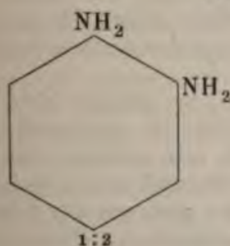
III. eine Formel, wenn die X in 1:4-Stellung stehen, weil dann Y stets gegen ein X in 1:2-Stellung und gegen das andere in 1:3-Stellung steht, welchen der freien Plätze es auch einnehmen möge:



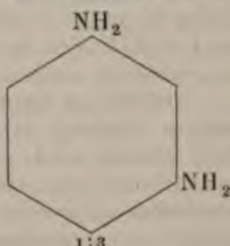
Es ist klar, dass diese Beziehungen gestatten müssen, über die relative Stellung der Bestandtheile in den betreffenden Bisubstitutionsproducten

zu entscheiden, sobald nur das Beobachtungsmaterial ausreicht. Dies ist aber z. B. bei folgenden Verbindungen der Fall: Man kennt drei Diamidobenzole (Phenylendiamine), $C_6H_4(NH_2)_2$, welche durch sehr verschiedene Schmelzpunkte sich leicht von einander unterscheiden lassen. Dieselben können u. a. erhalten werden durch trockene Destillation von Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(COOH)$, wobei sich CO_2 abspaltet und COOH durch H ersetzt wird, — oder aus Dinitrobenzoësäuren, $C_6H_3(NO_2)(COOH)$, welche durch Reduction in Diamidosäuren übergehen und dabei schon von selbst öfter die erwähnte Spaltung erleiden. Man hat nun das eine bei 140° schmelzende Diamidobenzol nur aus einer Dinitrobenzoësäure, resp. aus der entsprechenden Diamidobenzoësäure erhalten. Das zweite bei 99° schmelzende Diamidobenzol wird aus zwei deutlich verschiedenen Diamidobenzoësäuren gewonnen, für welche die entsprechenden Dinitrosäuren nicht bekannt sind. Das dritte bei 63° schmelzende Diamidobenzol endlich entsteht durch Reduction aus drei isomeren Dinitrobenzoësäuren, wobei indess nur in einem Falle die entsprechende Diamidosäure als Zwischenproduct beobachtet worden ist. Aber die anderen beiden, wenn sie existirten, müssten jedenfalls von den drei erstgenannten Diamidobenzoësäuren verschieden sein, da sie ein anderes Phenylendiamin liefern. Die drei Diamidobenzole unterscheiden sich also in der That genau so, wie es die Theorie verlangt, und man muss annehmen, dass die beiden NH_3 in dem ersten bei 140° schmelzenden Diamidobenzol in der 1:4- (oder Para-) Stellung zu einander stehen, weil dasselbe nur aus einem Trisubstitutionsproducte $C_6H_3(NH_2)(COOH)$, resp. $C_6H_3(NO_2)(COOH)$ gewonnen wird; in dem zweiten bei 99° schmelzenden in der 1:2-Stellung, weil es aus zwei entsprechenden Triderivaten entsteht; und endlich in dem dritten bei 63° schmelzenden, welches aus drei solchen Verbindungen entsteht, in der 1:3-Stellung, wie in den folgenden Schemen angedeutet ist:

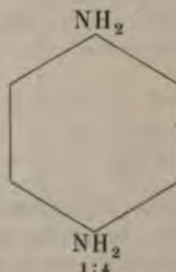
Isomere Diamidobenzole.



Schmelzpunkt 99°.



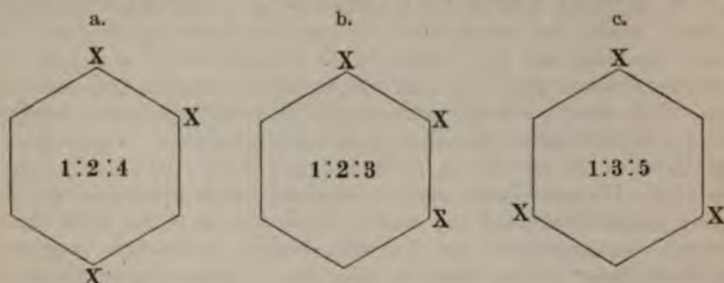
Schmelzpunkt 63°.



Schmelzpunkt 140°.

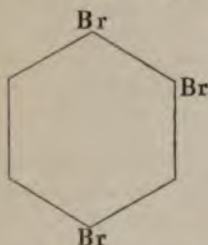
Auf etwas verschiedenem Wege ist es in einem anderen Falle gelungen, die relative Stellung der Bestandtheile in drei isomeren Disubstitutionsproducten festzustellen. Die obigen Formeln lassen nämlich erkennen, dass die Anzahl der theoretisch möglichen Trisubstitutionsproducte sich auf drei reducirt, sobald alle drei Substituenten gleicher Natur sind. Setzt man nämlich statt Y auch X, so werden einmal die Formeln

2, 5 und 6 (S. 266) einander gleich. Es entsteht die Formel des sogenannten unsymmetrischen Triderivates (s. Schema a), welches aus jedem der drei Biderivate durch weitere Substitution sich herstellen lassen muss, weil darin die drei X jede mögliche Stellung gegen einander haben. — Ferner werden die Formeln 1 und 3 identisch und es entsteht die Formel des sogenannten benachbarten Triderivates (s. Schema b), in welcher die 1 : 4-Stellung nicht vorkommt. Die ent-



sprechende Verbindung kann daher nur aus den Bisubstitutionsproducten mit der 1 : 2- oder 1 : 3-Stellung durch weitere Substitution abgeleitet werden. — Die Formel 4 endlich geht in das Schema c über, welches das sogenannte symmetrische Triderivat darstellt. Dasselbe kann nur aus einem Bisubstitutionsproducte mit der 1 : 3-Stellung entstehen, weil diese Stellung allein in der Formel vorkommt.

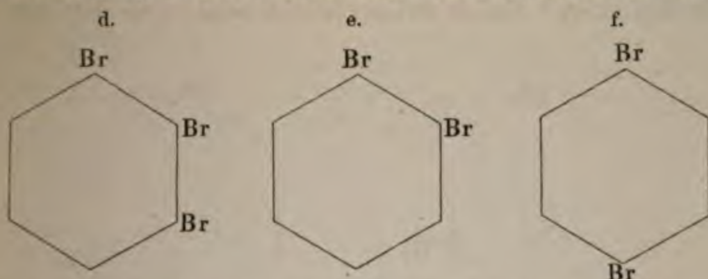
Auf diese Betrachtungen gestützt, gestatten nun die Beobachtungen über die drei Bibrombenzole, $C_6H_4Br_2$, die relative Stellung der beiden Bromatome zu ermitteln. Eines dieser Bibrombenzole liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure zwei verschiedene Nitrobibrombenzole und dasselbe kann noch aus einem dritten isomeren Nitrobibrombenzol durch Elimination des NO_2 gewonnen werden. Es folgt daraus, dass darin die beiden Br in der 1:3-Stellung stehen und es soll als 1:3-Bibrombenzol von den anderen beiden unterschieden werden.



Auf einigen Umwegen, bei welchen aber die relative Stellung der beiden Br voraussichtlich nicht alterirt wird, erhält man nun aus diesem 1:3-Bibrombenzol ein Tribrombenzol, welches mit genau denselben Eigenschaften auf gleiche Weise auch aus den beiden anderen bekannten Bibrombenzolen gewonnen werden kann. Dieses Tribrombenzol muss daher das unsymmetrische sein, welches die Bromatome in der Stellung 1:2:4 enthält und durch die nebenstehende Formel dargestellt wird.

Man kennt aber weiter ein zweites Tribrombenzol, welches auch zu demselben 1:3-Bibrombenzol in Beziehung gesetzt werden kann (durch eine Reihe von Reactionen, welche die relative Stellung der Br voraussichtlich nicht ändern) und welches ausserdem (durch eine eben solche Reihe von Reactionen) auch noch aus einem zweiten Bibrombenzol sich gewinnen lässt. Es muss dies daher das benachbarte (1:2:3) Tribrombenzol

mit der Formel d. sein, und das zweite Bibrombenzol, aus welchem es entstehen kann, muss 1:2-Bibrombenzol sein, mit der in Schema e.

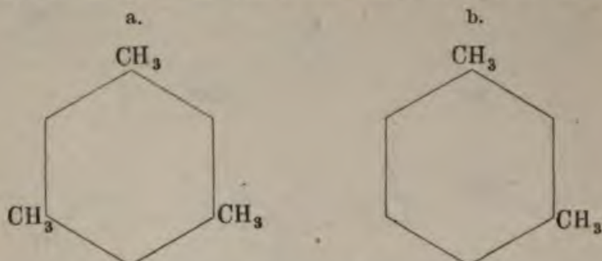


angegebenen Formel. Für das dritte Bibrombenzol bleibt daher nur die Stellung 1:4 resp. die Formel f., welche nur ein Tribromproduct abzuleiten gestattet.

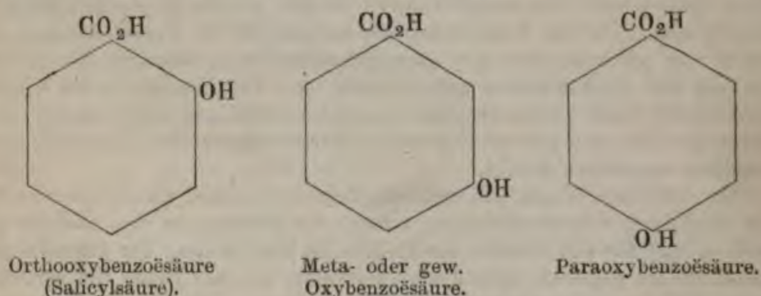
Nach diesen Betrachtungen ist also die Stellung der substituirenden Bestandtheile dieselbe in dem 1 : 2-Bibrombenzol und in dem bei 90° schmelzenden Diamidobenzol, ebenso in dem 1 : 3-Bibrombenzol und in dem bei 63° schmelzenden Diamidobenzol, und endlich auch in dem 1:4-Bibrombenzol und dem bei 140° schmelzenden Diamidobenzol. Dass dem wirklich so ist, kann noch ferner durch genetische Beziehungen bestätigt werden. Man kennt nämlich drei isomere Nitroaniline, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$, welche einerseits durch Reduction (von NO_2 zu NH_2) die drei Diamidobenzole liefern, und welche andererseits nach einander in drei Nitrobrombenzole, $C_6H_4(NO_2)Br$, drei Bromaniline, $C_6H_4(NH_2)Br$, und schliesslich in die drei Bibrombenzole übergeführt werden können, und zwar werden durch diese parallel laufenden Umwandlungen gerade diejenigen Bibrombenzole einerseits und Diamidobenzole andererseits in Zusammenhang gebracht, in welchen nach den vorangehenden Betrachtungen die gleiche Stellung der Bestandtheile anzunehmen ist. Die Ergebnisse der Untersuchung für beide Verbindungen, die ganz unabhängig von einander sind, bestätigen sich also gegenseitig und es wird dadurch die Sicherheit jener Resultate wesentlich erhöht.

In ähnlicher Weise, wie in diesen Beispielen, sind, wie schon erwähnt, alle wichtigeren Disubstitutionsproducte des Benzols in drei Reihen gesondert, und für alle Glieder der Reihen ist die Stellung der substituirten Bestandtheile gegeben, sobald man feststellt, welcher Reihe die verschiedenen Bibrom- oder Diamidobenzole angehören. Es möge aber noch ein Weg angedeutet sein, der direct zur Kenntniss der relativen Stellung führt und zwar für Verbindungen, welche näher mit den Oxybenzoësäuren verwandt sind, die in den §§. 284 und 285 als Beispiel dienten. Unter den drei isomeren Trisubstitutionsproducten mit drei gleichen Substituenten muss sich nach obigen Formeln eines finden, das sogenannte symmetrische mit der Stellung 1:3:5, in welchem die drei nicht ersetzten Wasserstoffatome gleichwerthig gebunden sind, weil jedes gegen alle übrigen Bestandtheile gleiche Stellung einnimmt. Diese Eigenschaft hat man nun an dem Mesitylen oder Trimethylbenzol erkannt, indem sich zeigen liess, auf ganz ähnliche Weise wie oben (§. 286) für die Oxybenzoësäuren, dass man identisch dieselbe Verbindung erhält, wenn man nach einander

jedes der drei H durch denselben Bestandtheil ersetzt. Dem Mesitylen entspricht daher die folgende Formel a. Nun kann darin ein CH_3 zu COOH oxydirt und danach völlig eliminirt werden, so dass man ein



Xylol oder Dimethylbenzol, $C_6H_4(CH_3)_2$, der Formel b. entsprechend, erhält, in welchem beide CH_3 noch die 1:3-Stellung gegen einander haben müssen. Ein zweites Xylol erhält man aber aus 1:4-Bibrombenzol durch Austausch des Br gegen CH_3 und ebenso aus demjenigen Bromtoluol, welches mit der Paraoxybenzoësäure genetisch verwandt ist (§. 286). Für die substituirenden Bestandtheile in der Paraoxybenzoësäure ist auch bereits die Stellung 1:4 festgestellt worden, daher ohne Zweifel in dem zweiten Xylol die beiden CH_3 die 1:4-Stellung einnehmen. Für das dritte Xylol bleibt daher nur noch die 1:2-Stellung übrig. Dasselbe entsteht aber aus einem anderen Bromtoluol, welches mit der Orthooxybenzoësäure verwandt ist. In der letzteren stehen daher COOH und OH ebenfalls in 1:2-Stellung. Die drei Oxybenzoësäuren sind also jetzt bestimmt durch die Formeln zu unterscheiden:



Orthooxybenzoësäure (Salicylsäure). Meta- oder gew. Oxybenzoësäure. Paraoxybenzoësäure.

Allgemeiner kann man jetzt auch sagen, dass in den Bisubstitutionsproducten des Benzols die 1:2-Stellung für die Orthoreihe, die 1:3-Stellung für die Metareihe und die 1:4-Stellung für die Parareihe in Anspruch zu nehmen ist und zwar zusammenfassend aus folgenden Gründen: Die Glieder der Parareihe können aus Monosubstitutionsproducten durch Einführung eines zweiten Substituenten nur auf eine Art entstehen, und durch weitere Substitution kann nur ein Trisubstitutionsproduct mit gleichartigen substituirenden Bestandtheilen daraus abgeleitet werden. Dies sind aber die Eigenschaften, welche das Sechseckschema bei der 1:4-Stellung vorhersehen lässt. Die Glieder der Meta- und Orthoreihe können beide auf zwei verschiedenen Wegen aus Mono-

substitutionsproducten entstehen, was nach dem Sechseckschema für die 1:2-Stellung und die 1:3-Stellung möglich ist. Bei weiterer Substitution liefern aber die Metaderivate drei isomere Trisubstitutionsproducte bei gleichartigen Substituenten, entsprechend der 1:3-Stellung, die Orthoderivate dagegen nur zwei, entsprechend der 1:2-Stellung. Die Metaderivate stehen überdies zu einem Trisubstitutionsproduct in Beziehung, in welchem die drei nicht substituirten H des Benzols gleichwerthig gebunden erscheinen, was nach dem Sechseckschema nur für die 1:3-Stellung möglich ist.

Alle die vorausgehenden Betrachtungen lassen sich unmittelbar auf die ausführlichere Benzolformel mit doppelten Kohlenstoffbindungen, die ja auch ein Sechseck darstellt, übertragen, unter der Voraussetzung, unter welcher dieselbe überhaupt zulässig erscheint (§. 287). Ebenso gelten alle auch für die einer strengeren Kritik allein genügende Prismenformel. Doch ist dabei ein Umstand besonders zu erwähnen. Die Prismenformel lässt auch alle sechs C zu einem Ringe verkettet erscheinen, in welchem jedoch verschiedene Querverbindungen bestehen. Denkt man sich in dem Ringe wieder die C der Reihe nach numerirt, und die Querverbindungen hergestellt, wie in dem nebenstehenden Schema, so kann man sich leicht überzeugen, dass jetzt die Eigenschaften der Orthoverbindungen bei der Substitution an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 oder 1 und 5, und die Eigenschaften der Metaverbindungen bei der Substitution an 1 und 2 oder 1 und 6 zum Vorschein kommen, während wie früher die Parastellung durch Substitution an 1 und 4 dargestellt wird.



Die Bezeichnung der Orthostellung als 1:2-Stellung und ebenso die der Metastellung als 1:3-Stellung gilt demnach nur mit Rücksicht auf das gewöhnliche Sechseckschema. Man sagt auch wohl, in den Orthoderivaten befänden sich die Substituenten in benachbarter Stellung, weil nach dem Sechseckschema die Substitution am benachbarten, d. h. direct verbundenen Kohlenstoffatomen stattgefunden hat. Auch diese Benennung ist bei Zugrundelegung der Prismenformel nicht in gleichem Sinne zulässig, weil hier nach dem Gesagten diejenigen Kohlenstoffatome, an welchen Substitution stattgefunden, in den Formeln der Meta- und Paraderivate, nicht aber bei den Orthoderivaten benachbart resp. direct verbunden erscheinen. Bei theoretischen Speculationen, die sich auf die Nachbarstellung der Kohlenstoffatome stützen, wie man sie wohl schon versucht hat, muss man demnach den Unterschied zwischen dem Sechseckschema und der Prismenformel berücksichtigen.

289. Wir haben nun gesehen, dass die allgemeinen Grundsätze der Atomverkettungslehre sammt den speciellen Voraussetzungen über den chemischen Werth des Kohlenstoffs und der anderen in Betracht gekommenen Elemente diejenigen Ansprüche in hohem Grade befriedigen, welche an den bisherigen Beispielen geprüft wurden. Die Theorie gestattete uns in Uebereinstimmung mit der Erfahrung für eine gegebene Anzahl Kohlenstoffatome den Grenzwerth der Verbindungsfähigkeit gegen andere

Atome zu bestimmen und zu berechnen, auf wie vielerlei Art dieselben Atome zu isomeren Molecülen vereinigt sein können. Sie erlaubte die beobachteten Unterschiede zahlreicher isomerer Verbindungen befriedigend zu erklären und für sehr viele genügend untersuchte Kohlenstoffverbindungen vollständige Constitutionsformeln aufzustellen, welche alle genetischen Beziehungen der betreffenden Verbindung übersichtlich zusammenfassen und deshalb als Abbild der Atomverkettung wirklich betrachtet werden dürfen. Das ungeheure Beobachtungsmaterial, welches in dem speciellen Theil der organischen Chemie angehäuft ist, bestätigt dies Alles weit hinaus über den Rahmen der Beispiele, die hier angeführt werden können und die staunenswerthen praktischen Erfolge, welche die organische Chemie, gestützt auf die Atomverkettungslehre, durch künstliche Darstellung wichtiger Verbindungen errungen hat, lassen die Bedeutung und den Nutzen jener Lehre im hellsten Lichte erscheinen.

Die bisher festgehaltenen einfachen Voraussetzungen reichen jedoch schon bei den Kohlenstoffverbindungen nicht überall aus und es wird jetzt noch darzulegen sein, welche Modificationen man versucht hat oder anzunehmen gezwungen war.

290. Zunächst mag bemerkt werden, dass man bisher nicht nöthig gehabt hat, auf die in §. 255 berührte Ansicht über die Natur der Radicale zurückzugreifen. Wenn die Atome in einem Radical bei gleicher Verkettungsart fester oder in anderer Art gebunden wären als ausserhalb eines Radicals, so könnte die Anzahl isomerer Verbindungen grösser sein, als nach der bisherigen einfacheren Voraussetzung. Es wären z. B. zwei verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung C_2H_6 denkbar: das Dimethyl, (CH_3)–(CH_3), und das Aethan oder Methylmethan, $CH_3(CH_3)$, deren Constitution durch die beigesetzten Formeln ausgedrückt wird, wenn man sich die in Klammern stehenden Bestandtheile zu Radicalen verbunden denkt, — und ähnliche Isomerien in steigender Anzahl wären bei den höheren homologen Grenzkohlenwasserstoffen und bei anderen Kohlenstoffverbindungen zu erwarten. Aber wie schon erwähnt (§. 263) ist die Anzahl isomerer Grenzkohlenwasserstoffe nirgends grösser, als es die Theorie unter der einfachsten Voraussetzung erlaubt, und dasselbe gilt für alle übrigen bekannten Isomerien unter den Grenzverbindungen des Kohlenstoffs. Unter den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen finden sich allerdings einige Fälle von Isomerie, die unter den bisherigen Voraussetzungen nicht verständlich sind. Dieselben werden jedoch durch andere Annahmen (§§. 292, 293) ungezwungen erklärt. Die Annahme einer besonderen Art der Bindung in den Radicalen ist daher bis jetzt nicht erforderlich.

Das Gleiche gilt bezüglich der öfter ausgesprochenen Ansicht, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs unter einander nicht gleichartig seien. Durch diesen Umstand könnte die Anzahl isomerer Verbindungen in ähnlicher Weise vermehrt werden, wie nach der vorher besprochenen Ansicht, und sogar bei noch einfacherer Zusammensetzung wäre Isomerie zu erwarten. Es wären z. B. mehrere Verbindungen von der Zusammensetzung CH_3Cl denkbar mit verschiedenen Eigenschaften, je nachdem das Chloratom durch die eine oder die andere Valenz des Kohlenstoffs festgehalten wäre. Die Erfahrung liess jedoch solche Unter-

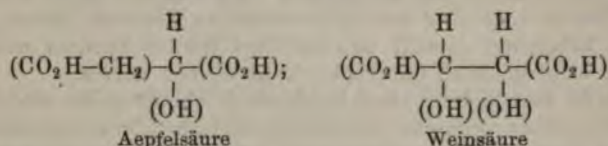
schiede bisher nirgends erkennen. Wiederholt wurden zwar Beobachtungen beschrieben, welche die Verschiedenheit der Valenzen des Kohlenstoffs beweisen sollten. Doch sind alle später bestritten worden, keine ist glaubhaft bestätigt und anerkannt (vergl. §. 345).

291. Ein anderer beachtenswerther Versuch, die Folgerungen aus der Atomverkettungslehre zu erweitern, ruht auf den Vorstellungen, die man sich über die Lagerung der Atome im Raume machen muss. Man hat mit Recht solche Vorstellungen, welche durch directe Beobachtung nicht zu controliren sind, so lange als möglich von der Atomverkettungslehre ferngehalten und sich damit begnügt, die Constitutionsformeln mehr als symbolischen Ausdruck für die Function der einzelnen Bestandtheile einer Verbindung, denn als ein wirkliches Abbild des molecularen Baues zu betrachten. Allein sobald man die Existenz der Atome und Molecüle anerkennt, muss man sich dieselben auch im Raume gelagert denken, und denselben diejenigen allgemeinen geometrischen Eigenschaften zuschreiben, welche jedem Raumgebilde zukommen. Aus diesen allgemeinen Eigenschaften liessen sich aber bereits interessante Schlüsse ziehen, welche durch die Erfahrung geprüft und bestätigt werden konnten und welche daher hier nicht gänzlich unberücksichtigt bleiben dürfen.

Wenn in dem Molecül einer Kohlenstoffverbindung die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms durch vier beliebige, einfache oder zusammengesetzte, einwerthige Bestandtheile gesättigt sind, so fordert die atomistische Hypothese, dass man sich diese Bestandtheile in dem Molecül von dem Kohlenstoffatom und von einander räumlich getrennt vorstelle. Die vier Theilchen der sättigenden Bestandtheile müssen also in dem Raume um das Kohlenstoffatom herum vertheilt sein und die vier Orte, wo sie sich befinden, müssen wie die Ecken eines Tetraëders angeordnet sein. Der specielle Fall, dass alle vier Theilchen in einer Ebene liegen, kann ausser Betracht bleiben. In den Ecken eines Tetraëders, dessen beliebige Gestalt gänzlich unbekannt bleiben kann, lassen sich aber vier Theilchen, die alle von einander verschieden sind, stets auf zweierlei Art anordnen. Man überzeugt sich davon, wenn man die verschiedenartigen Theilchen mit *a*, *b*, *c*, *d* bezeichnet und sich selbst in derjenigen Kante des Tetraëders stehend denkt, welche bei einer bestimmten Anordnung die Orte der Theilchen *a* und *b* verbindet (vergl. beistehende Figur), mit den Füssen nach *a*, mit dem Kopfe nach *b*, mit dem Gesichte nach den beiden anderen Theilchen gewendet. Gesetzt nun, man habe dann das Theilchen *c* zur Linken, so kann man die zweite mögliche Anordnung durch Vertauschen von *c* mit *d* hervorbringen, so dass jetzt *d* zur Linken und *c* zur Rechten sich befindet. Das dadurch entstehende Molecül kann dann nicht so gedreht werden, dass es mit dem ersteren congruent erscheint, obgleich es dieselben Bestandtheile in derselben Art verkettet enthält. Die beiden Molecüle unterscheiden sich in Folge der Lagerung ihrer Atome im Raume wie die rechte von der linken Hand, wie ein Object von seinem Spiegelbilde.



Ein Molecül, welches ein Kohlenstoffatom enthält, dessen vier Valenzen durch vier verschiedene Bestandtheile gesättigt sind, nennt man asymmetrisch, wegen der eben besprochenen geometrischen Eigenthümlichkeit. Man kennt zahlreiche Verbindungen mit solchem asymmetrischen Molecül und darunter manche, welche in mehreren isomeren Modificationen beobachtet werden, deren Isomerie sich jedoch durch die gewöhnlichen Betrachtungen der Atomverkettungslehre nicht erklären lässt, so z. B. bei der Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$, oder der Weinsäure, $C_4H_6O_6$. Die verschiedenen Modificationen dieser beiden Säuren unterscheiden sich allerdings kaum in ihren chemischen Eigenschaften. Die Verschiedenheit zeigt sich hauptsächlich nur in der Krystallform und besonders in dem Verhalten gegen das polarisirte Licht. Man hat darum auch diese Modificationen gewöhnlich als „physikalisch isomer" betrachtet, deren verschiedene Eigenschaften nicht auf Verschiedenheiten innerhalb der Molecüle zurückzuführen sei (§. 353). Die Molecüle jener beiden Säuren müssen aber asymmetrisch gebaut sein, wie die folgenden Constitutionsformeln lehren:



Aepfelsäure Weinsäure

Man kann sich daher wohl denken, dass die Modificationen dieser Säuren durch die ungleiche asymmetrische Lagerung der Bestandtheile um die mittleren Kohlenstoffatome unterschieden seien. Man darf sogar vermuthen, dass die Fähigkeit einiger jener Modificationen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, mit der Asymmetrie der Molecüle jener Verbindungen in ursächlichem Zusammenhange stehe. Denn soweit man heute urtheilen kann, enthalten alle Kohlenstoffverbindungen, welche jene Fähigkeit besitzen, asymmetrische Molecüle. Wahrscheinlich besteht in den Molecülen der rechtsdrehenden Modificationen jener Säuren die eine Anordnung, in den Molecülen der linksdrehenden Modification die andere Anordnung der Bestandtheile um das mittlere Kohlenstoffatom. Der durchgehende Lichtstrahl verräth uns die feinen Unterschiede in der Structur der Molecüle, die mit anderen Hülfsmitteln nicht zu erkennen sind (vergl. §. 353).

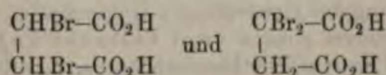
Man hat die Betrachtungen über die Lagerung der Atome im Raume noch weiter auszudehnen versucht, als hier angedeutet wurde. Doch muss es hier genügen, den Ideengang gekennzeichnet zu haben, welchen jene Versuche genommen haben.

292. Wir haben die Theorie der Kohlenstoffverbindungen bisher auf die einfache Voraussetzung basirt, dass der chemische Werth der Elemente dieser Verbindungen constant sei, und dass alle Valenzen der verbundenen Atome stets gesättigt sind. Aber schon eine der einfachsten und bestgekannten Verbindungen des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd, nöthigt entweder anzunehmen, dass der chemische Werth nicht unter allen Umständen derselbe ist, oder zuzugeben, dass nicht immer alle Valenzen der Atome eines Molecüls gesättigt sein müssen. Denn die Molecular-

formel des Kohlenoxyds ist ohne Zweifel CO, und nach den bisherigen Voraussetzungen müssen darin *mindestens zwei Valenzen des Kohlenstoffs ungesättigt bleiben*, auch wenn man das zweiwerthige Sauerstoffatom durch doppelte Bindung mit dem vierwerthigen Kohlenstoffatom vereinigt denkt.

Viele Chemiker ziehen es vor, ungesättigte Valenzen zu vermeiden und nehmen deshalb an, dass in dem Kohlenoxyd und in einigen anderen gleich zu erwähnenden Verbindungen der *Kohlenstoff ausnahmsweise zweiwerthig* sei. Ob damit etwas anderes ausgesagt wird, als durch die Annahme freier Valenzen, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Bei minder einfachen Verbindungen erkennt man schwieriger, ob sie ungesättigte Valenzen enthalten, da dieselben in der Regel durch Annahme doppelter Bindungen in der Constitutionsformel vermieden werden können. Aber in einigen bemerkenswerthen Fällen führen die Anzahl und die Eigenschaften isomerer Verbindungen auf ähnliche Schwierigkeiten wie bei dem Kohlenoxyd. Man kennt zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_4H_4O_4$, die *Fumarsäure* und die *Maleïnsäure*, die beide zweibasische Säuren und in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlich sind. Auf eine sehr ähnliche Formelstructur derselben weist auch der Umstand hin, dass beide durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliche Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, übergehen. Die Constitution beider Säuren wird danach höchst wahrscheinlich durch die Formel ausgedrückt $(C_2H_2)''(COOH)_2$. Die nicht aufgelöste Atomgruppe C_2H_2 kann aber, wenn sie zweiwerthig sein soll, nach den bisherigen Voraussetzungen nur auf *eine* Art zusammengehalten sein, durch doppelte Bindung der Kohlenstoffatome. Es erscheint also für beide Säuren nur die eine Formel $\begin{array}{l} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{array}$ möglich. Man hat thatsächlich einen Fall von Isomerie vor sich, der mit den bisherigen Voraussetzungen nicht erklärbar ist. Nun kann zwar auf experimentellem Wege der Unterschied in der Constitution beider Säuren in Folge häufiger Umlagerungen nur schwierig verfolgt werden, aber man hat doch eine entscheidende Thatsache aufgefunden. Beide Säuren addiren nämlich auch Brom, gehen aber dabei in *zwei verschiedene Bibrombernsteinsäuren*, $C_4H_4Br_2O_4$, über. Der Theorie nach sind zwei Bibrombernsteinsäuren möglich, deren Constitution durch die Formeln



$$\begin{array}{l} CHBr-CO_2H \\ | \\ CHBr-CO_2H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CBr_2-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array}$$

ausgedrückt wird, und man kann zeigen, dass die erste Formel derjenigen Verbindung entspricht, welche durch Addition von Br_2 aus Fumarsäure entsteht, und die zweite Formel der isomeren Verbindung aus Maleïnsäure. Denkt man sich nun aus der ersten Formel 2 Br herausgenommen und durch doppelte Bindung des Kohlenstoffs alle Valenzen gesättigt, so entsteht die oben erwähnte Formel $\begin{array}{l} CH-CO_2H \\ \| \\ CH-CO_2H \end{array}$, welche demnach die Constitution der *Fumarsäure* richtig darstellt. Wenn man aber aus der zweiten Formel zwei Br herausgenommen denkt, so ist es nicht möglich,

[illegible] werden. [illegible] wird.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] wird.

[illegible]

man dadurch die Voraussetzung aufrecht zu erhalten vermag, dass in den Kohlenstoffverbindungen die Elemente mit constantem chemischem Werthe wirksam und völlig gesättigt enthalten seien. Wenn daher jetzt diese Voraussetzung nach den oben besprochenen Erfahrungen nicht mehr allgemein gültig ist, stützt sich *die Annahme mehrfacher und ringförmiger Bindung* in vielen Fällen, wo positive Merkmale fehlen, nur noch auf Gründe negativer Natur.

Man kennt *erstens* keine Kohlenstoffverbindungen, in welchen man *einzelne* ungesättigte Valenzen anzunehmen gezwungen wäre. Alle Verbindungen des Kohlenstoffs mit einwerthigen Elementen enthalten stets eine *gerade* Anzahl von Atomen der letzteren im Molecül. Eine ungerade Anzahl liess sich weder durch Addition von Atomen an ungesättigten Molecülen, noch durch Abspaltung von Atomen an gesättigten Molecülen herstellen. Wenn Atomgruppen mit ungerader Zahl einwerthiger Elemente, wie z. B. C_2H_5, frei gemacht werden, so vereinigen sich dieselben meist mit einander, wie die Atome des Wasserstoffs oder des Chlors, und bilden Verbindungen von grösserem Moleculargewicht, z. B. $C_2H_5{-}C_2H_5$ (§. 236). — Noch allgemeiner kann man sagen, dass keine Kohlenstoffverbindungen bekannt sind, in welchen die *Summe aller Valenzen*, bei dem gewöhnlich angenommenen chemischen Werth der Atome, *ungerade* wäre. Die Annahme, dass alle Valenzen durch paarweise Sättigung erschöpft sind, ist daher bei allen bekannten Kohlenstoffverbindungen mit Ausnahme des Kohlenoxydes *möglich*, wenn man ausschliesslich auf die Zusammensetzung Rücksicht nimmt, und gegen diese Annahme lassen sich nur in wenigen anderen oben erwähnten Ausnahmefällen positive Gründe geltend machen.

Zweitens hat man darauf hingewiesen, dass unter den ungesättigten Verbindungen, wenn darin freie Valenzen oder Verminderung des chemischen Werthes zugelassen würden, mehr Isomeriefälle zu erwarten wären, als thatsächlich beobachtet werden. Von der Zusammensetzung C_2H_4 z. B. kennt man nur *eine* Verbindung, während bei Annahme freier Valenzen *drei* Constitutionsformeln denkbar sind. Die eine Formel mit je *einer* freien Valenz an *jedem* Kohlenstoffatom, $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}$, würde allen bekannten chemischen Eigenschaften des Aethylens ebenso gut entsprechen, als die gebräuchliche Formel mit doppelter Bindung, $\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}$ (vergl. weiter unten). Der anderen Formel mit *zwei* freien Valenzen an *einem* Kohlenstoffatom, $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH\end{matrix}$, entspricht keine bisher bekannte Verbindung. — Aehnliches gilt für die Mehrzahl aller ungesättigten Verbindungen. Nun giebt es freilich sehr viele Formeln völlig normaler Structur, zu denen auch eine entsprechende Verbindung *nicht* existirt. Man kann daher aus dem Umstande, dass die erwarteten Isomeren des Aethylens und anderer ungesättigter Verbindungen nicht bekannt sind, kaum einen Schluss ziehen, um so weniger, als ausnahmsweise derartige Isomerie (bei der Fumar- und Maleïnsäure und deren Homologen) wirklich beobachtet wird. Allein bei der Seltenheit der Ausnahmen ist es wohl erlaubt, als Regel die einfachere

Voraussetzung festzuhalten, dass der Kohlenstoff vierwerthig und mit vier Valenzen wirksam sei, wenngleich mit dem Grundgedanken der Atomverkettungslehre die gegentheilige Voraussetzung einer wechselnden Valenz ebenso gut verträglich ist.

Thatsächlich hat man die scheinbar ungesättigten Kohlenstoffverbindungen dadurch zu erkennen versucht, dass man angenommen hat, die wirklich ungesättigten Verbindungen, deren Molecüle freie Valenzen enthalten, oder Atome, welche ausnahmsweise mit kleinerem chemischem Werth wirken, müssten besonders leicht andere Bestandtheile zur völligen Sättigung aufnehmen können. Allein, wenn man in dieser Beziehung das Kohlenoxyd, die Maleïnsäure oder die Carbylamine mit den übrigen vermuthlich nur scheinbar ungesättigten Verbindungen vergleicht, in welchen gewöhnlich völlige Sättigung aller Valenzen angenommen werden kann, so findet man im Allgemeinen nicht bestätigt, dass die ersteren häufiger oder leichter Additionserscheinungen zeigen als die letzteren. Von der Maleïnsäure wird allerdings angegeben, dass sie leichter in Bernsteinsäure oder deren Derivate übergehe als Fumarsäure, aber bei den Cyanüren und Isocyanüren lässt sich eher sagen, dass die ersteren, ohne ungesättigte Valenzen, leichter neue Bestandtheile addiren. Kohlenoxyd verbindet sich im Lichte mit Chlor und bei höherer Temperatur mit Sauerstoff, aber auch das Aethylen z. B. nimmt Chlor auf und zwar ohne dass die Wirkung des Lichtes dazu nöthig wäre, und Aldehyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft zu Essigsäure oxydirt. Mit nascirendem Wasserstoff verbindet sich CO nicht, wohl aber C_2H_4, C_2H_2, CNH, C_2H_4O (Aethylenoxyd und Aldehyd) und viele andere Verbindungen, in welchen man keine freien Valenzen anzunehmen gezwungen ist. Mit Kalihydrat verbindet sich Kohlenoxyd zu Ameisensäure-Salz, leichter aber noch Kohlendioxyd zu Kohlensäure-Salz etc. Im Ganzen wird durch die Additionsfähigkeit nur bestätigt, dass in beiden Arten der sogenannten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen die Verbindungsfähigkeit der Elemente nicht völlig in Anspruch genommen ist. Die Verschiedenheit der Ursachen dieser Erscheinung, welche die Theorie annimmt, macht sich in den Additionsvorgängen nicht bemerklich (vergl. §. 309 ff.).

Für die Annahme ringförmiger Bindung ergeben sich öfter directe Anhaltspunkte bei der Untersuchung der Constitution (vergl. z. B. bei der Theorie der Benzolderivate, §. 287). Dieselbe kann daher nicht völlig entbehrt werden. Die Annahme mehrfacher Bindung kann aber nur aus Gründen der Einfachheit und Zweckmässigkeit aufrecht erhalten werden. Man muss sich ohne Zweifel die Art der Verbindung zweier Kohlenstoffatome anders denken in dem Aethan, $H_3C{-}CH_3$, als in dem Aethylen, $H_2C{=}CH_2$, oder in dem Acetylen, $HC{\equiv}CH$, oder anders die Verbindung des Stickstoffs mit Kohlenstoff in dem Methylamin, $H_3C{-}NH_2$, als in dem Cyanwasserstoff, $HC{\equiv}N$; die Verbindung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff in dem Methylalkohol, $H_3C{-}OH$, anders als in dem Formaldehyd, $H_2C{=}O$. Ob aber die Vorstellung zutreffend ist, welche der Bezeichnung dieser Unterschiede durch die Ausdrücke „einfache und mehrfache Bindung", oder der symbolischen Darstellung in obigen Formeln zu Grunde liegt, muss dahin gestellt bleiben.

Jedenfalls darf man sich unter einer mehrfachen Bindung der Atome im Allgemeinen nicht eine festere Art der Verkettung denken.

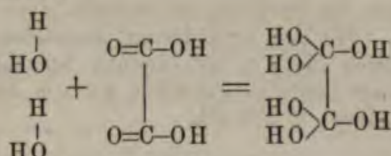
Denn es wurde im Gegentheil schon darauf hingewiesen (§. 275), dass chemische Agentien häufig gerade an derjenigen Stelle eines Molecüls eingreifen, wo die besondere Art der Bindung stattfindet, welche man als mehrfache bezeichnet, um dort den Zusammenhalt des Molecüls zu zerstören. Auch die Ergebnisse thermochemischer Untersuchungen stimmen in bemerkenswerther Weise damit überein, dass die sogenannte mehrfache Bindung zweier Atome als eine weniger innige anzusehen ist (§§. 481, 482).

Die Annahme, dass ein mehrwerthiges Atom ein anderes mehrfach binde, d. h. dass es einem anderen Atom gegenüber seine Verbindungsfähigkeit in mehreren Theilen äussere, so wie es dieselbe sonst mehreren Atomen gegenüber in Theilen äussert, involvirt überdies solche bestimmtere Vorstellungen über die Ursache der Theilung der Verbindungsfähigkeit und über das Wesen der Valenzen, wie sie in §. 247 berührt wurden. Sie geht damit über das Gebiet der nothwendigen Hypothesen hinaus. Auch ist jene Annahme mit der strengsten und einfachsten Definition des chemischen Werthes, die oben (§. 247) gegeben wurde, im Widerspruch. Der chemische Werth eines Atoms ist danach gleich der Anzahl anderer Atome, mit welchem jenes Atom sich direct verbinden kann. Wenn nun ein Atom sich mit einem anderen durch sogenannte mehrfache Bindung vereinigt, so bindet es im Ganzen eine kleinere Anzahl anderer Atome direct, sein chemischer Werth erscheint kleiner. Manche hervorragende Chemiker ziehen daher vor, die Vorstellung mehrfacher Bindung durch die Annahme zu ersetzen, dass der chemische Werth wechsele. Mit dem veränderten chemischen Werth wird nach dieser Ansicht zugleich die Art der Bindung benachbarter Atome eine andere. Aber die Frage bleibt freilich offen, warum der chemische Werth sich geändert habe (vergl. §. 335 ff.).

294. Es bleibt nun noch übrig, einen Blick auf diejenigen Kohlenstoffverbindungen zu werfen, deren molecularer Zusammenhalt nicht durch Atomverkettung hergestellt sein kann, wenn der Kohlenstoff vierwerthig ist und wenn die damit verbundenen Elemente keinen höheren chemischen Werth äussern als bisher angenommen wurde, — auf diejenigen Verbindungen also, die als Molecularverbindungen bezeichnet werden, weil man sich ihre kleinsten Theilchen aus zwei oder mehreren abgeschlossenen Molecülen zusammengesetzt vorstellt. Die zahlreichsten unter diesen kohlenstoffhaltigen Molecularverbindungen sind entweder Verbindungen des Stickstoffs oder sogenannte Krystallwasserverbindungen. Unter den Verbindungen des Stickstoffs finden sich aber auch sehr viele in das Gebiet der anorganischen Chemie gehörige, welche als Molecularverbindungen angesehen werden müssen, wenn jenes Element nicht mehr als dreiwerthig ist. Man muss darin eine Eigenthümlichkeit des Stickstoffs erblicken. Aehnliches gilt von den Krystallwasserverbindungen. Das Wasser findet sich in krystallisirten Verbindungen mit den verschiedenartigsten Stoffen der organischen wie anorganischen Chemie vereinigt. Jene beiden Arten von Molecularverbindungen sind also nicht dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen eigenthümlich. Sie werden im folgenden Capitel näher zu besprechen sein. Hier soll nur hervorgehoben werden, dass es unter den kohlenstoffhaltigen Verbindungen besonders schwierig

ist, die Krystallwasserverbindungen von den normalen Verbindungen scharf zu trennen.

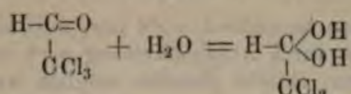
Unter den vermuthlichen Krystallwasserverbindungen finden sich sehr viele, in deren Gesammtformel die Anzahl der einwerthigen Atome den Grenzwerth für normale Verbindungen (§. 250) nicht überschreitet, den Wasserstoff des Krystallwassers inbegriffen. Als Beispiel sei die krystallisirte Oxalsäure angeführt, $C_2H_2O_4 + H_2O$ oder $C_2H_6O_5$. Das schärfste Unterscheidungsmerkmal, welches die Theorie liefert, versagt also in diesen Fällen, und man ist auf empirische Kennzeichen und auf die Untersuchung der Constitution verwiesen. Nun erkennt man leicht, dass es nicht genügt, eine Krystallwasserverbindung als solche zu charakterisiren, wenn dieselbe Wasser gern abgiebt oder durch Aufnahme von Wasser entsteht. Denn wir haben gesehen (§. 275 ff.), dass sich Wasser sehr häufig von normalen Verbindungen abspaltet, oder an ungesättigte sich anlagert, um normale gesättigtere Verbindungen zu bilden. Es wurde auch gezeigt, wie die Anlagerung dadurch zu erklären ist, dass sich ein Wassermolecül in H und OH spaltet und dass durch diese einwerthigen Bestandtheile zwei Valenzen gesättigt werden, welche durch Lösung einer zum Zusammenhalt des Molecüls nicht nothwendigen Bindung frei geworden sind. Die Abspaltung beruht auf dem umgekehrten Vorgange. Auf dieselbe Art könnte man sich in den fraglichen Fällen auch die Aufnahme des sogenannten Krystallwassers in das Molecül vorstellen, bei der Oxalsäure z. B. nach folgendem Schema:



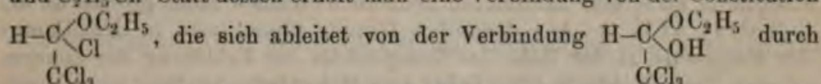
Man zieht dieser Erklärung die Annahme von Krystallwasserverbindungen vor, weil die Derivate der Verbindung dafür sprechen. Die Oxalsäure bildet Salze und Aether, wie $C_2Ag_2O_4$ oder $C_2(C_2H_5)_2O_4$ etc., welche sich von dem Molecül $C_2H_2O_4$ ableiten, ohne Krystallwasser. Ferner würde häufig die in §. 269 erwähnte Gesetzmässigkeit gestört, wenn man sich das Krystallwasser als H und OH in dem Molecül enthalten dächte. Die Anzahl der Hydroxyle würde grösser werden als die Anzahl der Kohlenstoffatome, was der Regel zuwider ist.

Noch andere Gründe lassen sich in anderen einzelnen Fällen anführen, aber keine, die überall entscheidend wären. Daher kommt es, dass man für manche der fraglichen Verbindungen noch nicht einig geworden ist, ob dieselben als normale oder als Krystallwasserverbindungen anzusehen sind.

Das sogenannte Chloralhydrat, C_2Cl_3HO, H_2O, steht in nächster Beziehung zu dem Aldehyd, C_2H_4O. Es bildet sich aus Trichloraldehyd oder Chloral, C_2Cl_3HO, durch Aufnahme von Wasser und spaltet sich leicht wieder in diese Bestandtheile. Aus diesen Gründen kann es als eine Krystallwasserverbindung des Chlorals angesehen werden. Das Wasser könnte aber auch durch Atomverkettung gebunden sein:

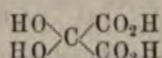


Für diese Ansicht spricht der Umstand, dass sich das Chloral, statt mit Wasser, auch mit Alkohol verbinden kann, und dass diese Verbindung sich nicht so verhält, als bestände sie aus Alkohol und Chloral. In letzterem Falle müssten durch die Einwirkung von PCl_5 die Producte erzeugt werden, die jene beiden Stoffe für sich geben, nämlich $C_2Cl_3HCl_2$ und C_2H_5Cl. Statt dessen erhält man eine Verbindung von der Constitution

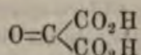


Austausch von OH gegen Cl. Der Alkohol in dem Chloralalkoholat ist also in das Molecül durch Atomverkettung aufgenommen und darum vermuthlich auch das Wasser in dem Chloralhydrat.

Ein anderes ähnliches Beispiel bietet die Mesoxalsäure. Man erhält dieselbe in Krystallen von der Zusammensetzung $C_3H_4O_6$. Sie ist eine zweibasische Säure und ihre Constitution muss demgemäss durch die Formel



dargestellt werden. Darin erscheinen aber wieder der Regel zuwider zwei OH an ein C gebunden und dies kann vermieden werden, wenn man die krystallisirte Säure als Krystallwasserverbindung ansieht, $C_3H_2O_5 + H_2O$. Die Constitutionsformel der wasserfreien Säure wäre alsdann:



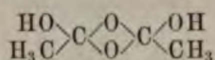
und dieser Constitution entsprechen in der That manche chemische Eigenschaften. Die Mesoxalsäure verhält sich einigen Reagentien gegenüber analog den Aldehyden und Ketonen, welche alle die Atomgruppe CO enthalten. Sie verbindet sich z. B. mit Natriumsulfit und sie nimmt nascirenden Wasserstoff auf, indem sie in Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, übergeht, wobei das vermuthliche Krystallwasser sich abtrennt. Andererseits entsprechen aber alle bekannten Salze der Zusammensetzung der krystallisirten Säure und durch Erhitzen kann kein Krystallwasser ausgetrieben werden. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 115° ohne Zersetzung und wird bei höherer Temperatur sogleich tiefergehend zersetzt. Die Erfahrung entscheidet also nicht endgültig zwischen den beiden entgegenstehenden Ansichten.

Im nächsten Capitel wird sich ergeben, dass diese Beispiele nicht allein stehen. Man kann häufig nicht bestimmen, ob man eine normale oder eine Molecularverbindung vor sich habe.

Zahlreiche Kohlenstoffverbindungen rechnet man zu den Molecularverbindungen mehr nach Willkür und Bequemlichkeit als nach entscheidenden Kennzeichen. Die Additionsproducte z. B., welche die Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, mit Benzol, Naphtalin, Anthracen und ähnlichen ungesättigten Kolenwasserstoffen bildet, werden herkömmlicher Weise als

Molecularverbindungen bezeichnet, wohl nur, weil man sich über den Zusammenhalt derselben durch Atomverkettung noch keine gegründete Vorstellung machen kann, obwohl dieselbe möglich wäre. — Die Traubensäure, die gegen das polarisirte Licht unwirksam ist, betrachtet man als eine Molecularverbindung der rechtsdrehenden mit der linksdrehenden Weinsäure, weil sie in diese beiden Säuren durch Krystallisation ihrer Salze zerlegt werden kann.

Das sogenannte saure Kaliumsalz der Essigsäure, $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$, betrachtet man als Molecularverbindung, weil die Molecularformel der Essigsäure nach sehr zahlreichen anderen Anzeichen nicht grösser ist als $C_2H_4O_2$ (§. 113). — Aus demselben Grunde nimmt man in dem Dampf der Essigsäure in der Nähe des Siedepunktes zur Erklärung der abnorm grossen Dampfdichte (§. 135) lieber eine Molecularverbindung an aus zwei Molecülen Essigsäure als ein Molecül von doppelter Grösse, $C_4H_8O_4$, trotzdem ein solches Molecül, wie auch das Molecül des sauren Essigsäure-Salzes oder der Traubensäure ($C_8H_{12}O_{12}$), wohl durch Atomverkettung zusammengehalten sein könnten. Das Doppelmolecül der Essigsäure, $C_4H_8O_4$, könnte z. B. durch die Formel



dargestellt werden. Solche Beispiele, deren Zahl leicht vermehrt werden kann, beweisen, dass der Begriff der Molecularverbindungen, auf dem Gebiete der organischen Chemie wenigstens, kein wohlbegründeter ist.

Eine der wenigen Kohlenstoffverbindungen, deren Zusammenhalt nicht durch Atomverkettung erklärbar ist ohne ungewöhnliche Annahmen über den chemischen Werth der verbundenen Elemente, bildet sich durch Vereinigung von Methyläther mit Chlorwasserstoff, C_2H_6O, HCl. Diese Verbindung ist um so merkwürdiger, als sie theilweise unzersetzt flüchtig ist. Methyläther und Salzsäure im Gaszustande zusammengebracht, erleiden eine mit dem Mischungsverhältniss der Bestandtheile veränderliche Contraction (vergl. §. 529), welche die Bildung der Verbindung unter diesen Umständen beweist. Aber selbst im flüssigen Zustande bei einer Temperatur unter 3^0 ist die Verbindung theilweise zersetzt.

295. Der Kohlenstoff hat offenbar, wenn man alle bekannten Thatsachen überblickt, nur in geringem Grade die Eigenschaft, Verbindungen zu bilden, in welchen die durch seinen normalen chemischen Werth gesteckten Grenzen überschritten werden, wie er auch verhältnissmässig selten Verbindungen bildet, in welchen freie Valenzen angenommen werden müssen. Daher reicht die Atomverkettungslehre mit ihren einfachsten Voraussetzungen für die grösste Mehrzahl aller Kohlenstoffverbindungen aus. Modificationen werden erst nothwendig, wenn man sich zu den Verbindungen anderer Elemente wendet, wie im nächsten Capitel geschehen soll.

Uebertragung der Atomverkettungslehre auf die sogenannten anorganischen Verbindungen.

296. Auf dem Gebiete der organischen Chemie, bei den Kohlenstoffverbindungen, ist die Atomverkettungslehre am frühesten anerkannt und am vollständigsten ausgebildet worden. Sie findet dort auch ihre wichtigsten Anwendungen und wird am besten durch die Erfahrung bestätigt. In der anorganischen Chemie dauerte es viel länger, bis die ältere Auffassung der neueren Lehre von dem Wesen der chemischen Verbindungen wich, wie ja auch die älteren sogenannten Aequivalentgewichte gegenüber den heutigen Atomgewichten hartnäckiger festgehalten wurden. Die Thatsachen drängten in beiden Fällen nicht mit derselben zwingenden Nothwendigkeit zu einer Aenderung der theoretischen Ansichten hin, wie bei den Kohlenstoffverbindungen. Aber die Scheidung der organischen von der anorganischen Chemie ist vom theoretischen Standpunkte aus nur eine künstliche, die durchaus nicht einem tiefergehenden Unterschiede in den Eigenschaften der chemischen Verbindungen entspricht. Die Verbindungsformen, die man in der anorganischen Chemie findet, sind allerdings vielfach verschieden von den Formen der Kohlenstoffverbindungen, selbst schon bei dem mit Kohlenstoff am nächsten verwandten Silicium. Andere Elemente äussern ihre chemische Verwandtschaft in anderer Weise. Dies ist nicht anders zu erwarten. Dagegen weiss man, dass viele Producte, wie sie sonst nur dem organischen Leben ihren Ursprung verdanken, auch aus den Elementen unorganischer Verbindungen im Laboratorium dargestellt werden können. Man lernte, dass die Elemente der anorganischen Chemie, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Arsen oder die Radicale der Mineralsäuren, z. B. NO_2, SO_2, und selbst Metalle, wie Zink, Quecksilber, Blei etc., in Kohlenstoffverbindungen sich einführen lassen, und darin dieselben Functionen übernehmen können, wie sonst die gewöhnlichen Bestandtheile der organischen Verbindungen, wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. In dem Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, um nur ein Beispiel anzuführen, werden zwei Aethylgruppen durch das zweiwerthige Metall Zink zusammengehalten, in derselben Weise wie durch den zweiwerthigen Sauerstoff in dem Aethyläther, $O(C_2H_5)_2$. Sogar der Kohlenstoff selbst konnte theilweise ersetzt werden, z. B. durch das Silicium, welches doch unzweifelhaft zu den Elementen der anorganischen Chemie gezählt werden muss.

Auch die Natur der chemischen Vorgänge erweist sich nicht wesentlich verschieden in der anorganischen und in der organischen Chemie. Die am häufigsten vorkommenden Reactionen beruhen hier wie dort auf Austausch und Substitution. Auch in der anorganischen Chemie muss ein Austausch von einfachen gegen zusammengesetztere Bestandtheile (Radicale), und in Folge dessen eine Gliederung in dem Bau der chemischen Molecüle angenommen werden. Diese Gliederung ist freilich in den Kohlenstoffverbindungen im Allgemeinen complicirter, entsprechend der complicirteren Zusammensetzung. Daher kommen in der organischen Chemie Reactionen vor, die man an den einfacheren anorganischen Verbindungen nicht beobachtet. Andererseits gestatten die Eigenschaften der Elemente anorganischer Verbindungen manche Reactionen, die man bei den Kohlenstoffverbindungen selten oder nicht wiederfindet. Solche Unterschiede, die auf Verschiedenheiten in der individuellen Natur der Elemente ruhen, begründen aber keine Trennung der beiden Gebiete.

Nach alledem ist es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass auf den beiden nur künstlich getrennten Gebieten der Chemie verschiedene Verbindungsgesetze herrschen sollten. Der Versuch muss daher jedenfalls gemacht werden, die Atomverkettungslehre, die sich bei den Kohlenstoffverbindungen so vortrefflich bewährt, auch auf die sogenannten anorganischen Verbindungen anzuwenden, und zwar muss dieser Versuch ohne Zweifel ausgedehnt werden auf alle chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen. Eine andere Grenze kann von vornherein nicht gesteckt werden. Die Erfahrung erst muss lehren, ob die Zusammensetzung und das chemische Verhalten einzelner Classen von Verbindungen der Atomverkettungslehre widersprechen.

297. Die Anwendung der Atomverkettungslehre auf die anorganischen Verbindungen gestaltet sich jedoch bei Weitem nicht so einfach und klar, wie in der organischen Chemie. Die grössere Zahl und verschiedenartige Natur der in Betracht kommenden Elemente bedingt eine grössere Mannigfaltigkeit der zu erklärenden Erscheinungen, während man doch von keinem Elemente so zahlreiche Verbindungen kennt wie von dem Kohlenstoff. In keinem anderen Falle kann man daher die möglichen Verbindungsformen mit gleicher Sicherheit überschauen und die Constitution kann nicht durch genetische Beziehungen und Analogien in gleichem Umfange controlirt werden. Vor Allem aber mangelt bei den anorganischen Verbindungen häufig die sichere Kenntniss der Moleculargewichte, welche doch für die Betrachtungen über die Constitution der Molecüle die Grundlage abgeben muss.

Die Ermittelung des Moleculargewichtes wird namentlich dadurch erschwert, dass die grösste Mehrzahl aller anorganischen Verbindungen unter gewöhnlichen Bedingungen und in reinem Zustande feste Körper sind. Das Moleculargewicht kann dagegen nur bestimmt werden entweder durch chemische Reactionen, welchen die betreffenden Stoffe gewöhnlich im flüssigen oder gelösten Zustande unterworfen werden müssen, oder vermittelst des Avogadro'schen Gesetzes im Gaszustande. Nun darf man aber allgemein nicht voraussetzen, dass die Molecüle eines Stoffes in allen drei Aggregatzuständen stets von gleicher Grösse seien. Weiss man doch, dass manche Stoffe in demselben Aggregatzustande

schon bei wechselnder Temperatur ihr Moleculargewicht ändern, der Schwefel z. B. im Gaszustande (§. 168). Es ist darum nicht ausgeschlossen, dass solche Aenderungen auch bei dem Wechsel des Aggregatzustandes eintreten, wo wir dieselben gewöhnlich nicht verfolgen können.

Man hat die Ansicht ausgesprochen, dass der Uebergang von einem Aggregatzustande zum andern stets von einer Aenderung der Moleculargrösse begleitet und durch dieselbe bedingt sei. Im festen und flüssigen Zustande sollten grössere Molecüle bestehen, aus mehreren einfacheren Gasmolecülen zusammengesetzt. Diese Ansicht geht jedoch weiter, als es mit den bekannten Thatsachen verträglich ist.

Die chemischen Reactionen, nach welchen man auf das Moleculargewicht schliessen kann, vollziehen sich fast ausnahmslos zwischen flüssigen oder gelösten Stoffen und dennoch stimmen die wahrscheinlichsten Werthe der Moleculargewichte, welche sich dabei ergeben, in ihrer grossen Mehrzahl überein mit den nach Avogadro's Gesetz ermittelten Moleculargewichten im Gaszustande (§. 159). Es ist daher kaum zulässig, allgemein die Flüssigkeitsmolecüle von den Gasmolecülen zu unterscheiden, denn die chemischen Molecüle, welche in Flüssigkeiten auf einander einwirken, sind identisch mit den Gasmolecülen.

Im festen Zustande hat man bisher überhaupt kein Mittel, die Moleculargrösse direct zu bestimmen. Aber nach dem allgemeinen Grundsatze des §. 127 darf dieselbe niemals grösser angenommen werden, als aus guten Gründen nothwendig, also auch im festen Aggregatzustande ohne besonderen Grund nicht grösser, als die chemischen Eigenschaften im flüssigen oder gelösten Zustande oder das Normalvolumgewicht im Gaszustande verlangen.

Bei gleichem Moleculargewichte muss man ohne Zweifel derselben chemischen Verbindung in verschiedenen Aggregatzuständen auch gleiche Constitution zuschreiben. Wenn aber in bestimmten Fällen beim Uebergange in den festen Zustand sich grössere Molecüle bilden aus den einfacheren Gasmolecülen, so muss gleichzeitig auch eine Aenderung der Constitution eintreten, welche den Zusammenhalt ermöglicht, oder es müssen neue Kräfte ins Spiel kommen, welche im Gaszustande nicht thätig waren, um die geschlossenen Molecüle zu verbinden zu Molecularverbindungen (vergl. §. 352).

298. Die wichtigste Frage, welche hervortritt, sobald man die Atomverkettungslehre auf andere als die flüchtigen Kohlenstoffverbindungen anzuwenden versucht, ist die, ob der chemische Werth eines Elementes in allen seinen Verbindungen der gleiche sei, oder ob derselbe in Verbindungen verschiedener Art und unter verschiedenen Umständen variabel sein könne. Die Annahme eines durchaus constanten chemischen Werthes ist ohne Zweifel die einfachst mögliche. Sie enthebt von der weiteren Frage, durch welche Ursachen der Wechsel der Valenz bewirkt werde. Wir sahen auch, dass diese einfachste Annahme bei der grössten Mehrzahl aller Kohlenstoffverbindungen ausreicht. Es ist daher zweckmässig und entspricht den Regeln der exacten Naturforschung, diese Annahme bei allen Elementen so lange festzuhalten, bis zwingende Gründe Anderes verlangen. So geschah es auch in dem historischen Entwickelungsgange der Valenzlehre.

Man konnte freilich nicht lange verkennen, dass der chemische Werth manchmal ausnahmsweise kleiner sei als gewöhnlich, wie bei Kohlenstoff in dem Kohlenoxyd, so auch bei anderen Elementen. Man hat sich daher bald darauf beschränkt, ein Maximum des chemischen Werthes für jedes Element aufzusuchen, durch welches der Zusammenhalt der meisten seiner Verbindungen erklärt werden konnte, und nur von diesem Maximalwerth hat man fernerhin behauptet, dass er eine constante unveränderliche Eigenschaft der Elemente darstelle.

Der angenommene Maximalwerth bestimmt, welche Verbindungen als ungesättigte, welche als Molecularverbindungen anzusehen sind und welche als normale Verbindungen in der Mitte stehen (§. 249). Je nachdem man die Grösse des Maximalwerthes wählt, verschiebt sich die Grenze zwischen den drei Classen von Verbindungen. Die Wahl muss so getroffen werden, dass sie übereinstimmt mit den sonstigen Merkmalen, welche die normalen von den ungesättigten und Molecularverbindungen unterscheidet. Besonders ist jedoch hervorzuheben, dass die Zahl der ungesättigten Verbindungen eines Elementes im Verhältniss zu der Zahl der gesättigten nicht gross sein darf, weil sonst die Hypothese, dass der chemische Werth constant sei, ihre Bedeutung verliert. Ob unter diesen Bedingungen ein Maximalwerth bei allen Elementen festgesetzt werden kann, ohne Widersprüche zu veranlassen, wird noch näher zu untersuchen sein.

299. Den sichersten Halt für die Bestimmung des chemischen Werthes bietet immer die Zusammensetzung einfacher flüchtiger Verbindungen mit bekanntem Normalvolumgewichte. Man hat daher Anfangs stets den grössten Werth, den ein Element in solchen Verbindungen zeigt, als das wahre Maximum der Valenz angesehen. Dadurch schien ausgeschlossen, dass man irrthümlicherweise Molecularverbindungen in Betracht zog und den chemischen Werth in Folge dessen zu gross bestimmte. Denn Molecularverbindungen existiren nach der herrschenden Ansicht nicht im gasförmigen, sondern nur im festen oder flüssigen Zustande (§. 317).

Aber zahlreiche feste und flüssige Verbindungen, deren Zusammenhalt durch das Maximum des chemischen Werthes der Elemente in flüchtigen Verbindungen nicht zu erklären ist, mussten nach besagter Annahme zur Classe der Molecularverbindungen gezählt werden und daraus ergaben sich bald Schwierigkeiten.

300. Als Maassstab für die Bestimmung des chemischen Werthes müssen immer zunächst die einwerthigen Elemente dienen. Als einwerthig in ihren flüchtigen Verbindungen wurden erkannt: Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod. Die flüchtigen Verbindungen dieser Elemente unter einander enthalten in ihren Molecülen niemals mehr als zwei Atome, z. B. HH, HCl, ClCl, HBr, BrBr, HJ, JJ, und in allen Verbindungen, deren Molecül aus mehr als zwei Atomen besteht, werden die genannten Elemente stets nur zugleich mit anderen mehrwerthigen gefunden. Das sind aber die Kennzeichen der Einwerthigkeit (§. 248). — Der Wasserstoff scheint nach allen bekannten Thatsachen nur einwerthig fungiren zu können. Von den Halogenen kennt man einzelne Verbindungen, die auf einen höheren Werth deuten, z. B. Cl_3J, aber nur im

festen Zustande, nicht unzersetzt flüchtig. Dieselben können daher als Molecularverbindungen aufgefasst werden und danach darf der chemische Werth von Chlor, Brom und Jod in flüchtigen Verbindungen ebenfalls constant gleich eins gesetzt werden (vergl. §. 331 ff.). — Das Fluor vertritt in seinen flüchtigen Verbindungen den Wasserstoff oder die anderen Halogene Atom für Atom, z. B. in CH_3Fl entsprechend CH_4, oder BFl_3 entsprechend BCl_3. Es erscheint danach in der Regel auch als einwerthig, wie nach seiner Verwandtschaft mit Chlor, Brom und Jod zu erwarten wäre. Doch bleiben grössere Zweifel, ob das Fluor nicht auch höheren Werth äussern könne. Denn das Normalvolumgewicht des Fluorwasserstoffs fand sich bei 25° gleich 39,3, was der Molecularformel H_2Fl_2 entsprechen würde. Ein Molecül von dieser Zusammensetzung kann aber durch Atomverkettung nur zusammengehalten sein, wenn das Fluor neben dem stets einwerthigen Wasserstoff mindestens zweiwerthig wirkt: H–Fl–Fl–H.

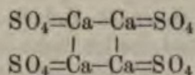
301. Wenn die einwerthigen Elemente bekannt sind, ergiebt sich unmittelbar der chemische Werth anderer Elemente aus der Zusammensetzung und dem Moleculargewicht ihrer Verbindung mit jenen einwerthigen Elementen. Als Maximalwerth in flüchtigen Verbindungen ist anzusehen die grösste Zahl der einwerthigen Atome, die mit einem Atom des fraglichen Elementes im Gaszustande in einem Molecül verbunden ist (§. 248). An Stelle der einwerthigen Elementaratome können auch Atomgruppen dienen, wie z. B. die Alkoholradicale Aethyl oder Methyl, für welche in der Theorie der Kohlenstoffverbindungen die Einwerthigkeit nachgewiesen wird. Die Elemente, für welche auf diesem Wege der chemische Werth bestimmt werden kann, sind bereits in §. 205 zusammengestellt worden. Zu dem dort Bemerkten muss nur hinzugefügt werden, dass als constantes Maximum des chemischen Werthes für das Blei vier (wegen $Pb(C_2H_5)_4$, für den Phosphor fünf (wegen PCl_5 und PFl_5) und für das Wolfram sechs (wegen WCl_6) zu setzen ist. Die anderen angeführten Verbindungen dieser Elemente, $PbCl_2$, PCl_3 und WCl_5, erscheinen von dem augenblicklich eingenommenen Standpunkte als ungesättigt.

302. Für diejenigen Elemente, von welchen flüchtige Verbindungen nicht bekannt, oder nicht auf das Volumgewicht untersucht sind, kann der chemische Werth nur aus der Zusammensetzung nicht flüchtiger Verbindungen oder nach Analogien erschlossen werden. Es wird dies immer nur mit einigem Vorbehalte möglich sein. Zunächst wird man nur solche Verbindungen in Betracht ziehen dürfen, die sicher keine Molecularverbindungen sind und das ist nicht immer leicht zu entscheiden (§. 312 ff.). Ferner muss man annehmen, um einen Maassstab zu behalten, dass die in gasförmigen Verbindungen als einwerthig erkannten Elemente auch im festen und flüssigen Zustande, wenigstens in den betrachteten Verbindungen, einwerthig bleiben, — welche Annahme streng genommen auch erst zu beweisen wäre.

Setzt man aber voraus, dass diese Bedingungen im einzelnen Falle wirklich erfüllt sind, so kann man aus der Zusammensetzung passender Verbindungen eine untere Grenze für den chemischen Werth ableiten, indem man aufsucht, wie viele Atomgewichte einwerthiger Elemente durch ein Atomgewicht des fraglichen Elementes

gebunden oder vertreten werden können (§§. 248 und 252). Die Zusammensetzung z. B. des Chlorcalciums, $CaCl_2$, beweist, dass der chemische Werth des Calciums mindestens zwei sein muss; denn wie gross auch das wahre Moleculargewicht des festen Chlorcalciums sein möge, es kommen in dem Molecüle desselben auf jedes Calciumatom immer zwei Chloratome, und um die letzteren, die als einwerthig angesehen sind, festzuhalten, muss das Calciumatom mit zwei Affinitäten wirksam sein. Ebenso ergiebt sich aus der Vergleichung des Calciumsulfates, $CaSO_4$, mit der Schwefelsäure, H_2SO_4, dass Ca mindestens zweiwerthig sein muss. Denn die Zusammensetzung der beiden Verbindungen ergiebt ganz unabhängig von der Grösse der Moleculargewichte, dass das Calciumatom in dem Schwefelsäuremolecül an Stelle von zwei Wasserstoffatomen eintritt, welche vorher jedes eine Valenz für sich in Anspruch nahmen.

Man kann also, wie diese Beispiele lehren, aus der Zusammensetzung passender Verbindungen erkennen, wie gross der chemische Werth eines Elementes mindestens sein muss, auch wenn das Moleculargewicht und die Constitution jener Verbindungen unbekannt bleibt. Aber ohne letztere Kenntniss kann man nicht entscheiden, ob der wahre chemische Werth etwa grösser sei als jenes Minimum oder nicht. Denn sobald die Molecularformel grösser ist als die einfachste Formel, welche die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung darstellt, — sobald das Moleculargewicht mehr als ein Atomgewicht des mehrwerthigen Elementes enthält, können die Atome desselben unter einander in Verbindung sein, wie wir dies in den Kohlenstoffverbindungen mit mehr als einem Atom Kohlenstoff gesehen haben. Dadurch müssen aber eine Anzahl von Valenzen verbraucht und zugleich der Wahrnehmung entzogen werden, weil sie nicht mehr einwerthige Atome sättigen oder vertreten können. Wenn die Molecularformel des Chlorcalciums z. B. Ca_2Cl_4 statt $CaCl_2$ wäre, welche Möglichkeit keineswegs ausgeschlossen ist, so müsste man die Atomverkettung in dessen Molecül durch das Schema $\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl}\!\!>\!Ca{-}Ca\!<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl}$ ausdrücken, und Ca müsste mindestens dreiwerthig sein. Denkt man sich die Atome des Calciums vierwerthig, so könnte eine beliebige Anzahl derselben durch ringförmige Verkettung verbunden sein, so dass an jedem nur zwei Valenzen frei blieben, um einwerthige Atome zu binden oder zu vertreten. Die Constitution des Calciumsulfates, wenn dessen Molecularformel $4(CaSO_4)$ wäre, könnte alsdann z. B. durch das Schema dargestellt werden:



Das Beispiel flüchtiger Verbindungen, deren Volumgewicht bestimmt ist (des Eisenchlorids, Fe_2Cl_6, des Aluminiumchlorids, Al_2Cl_6, und des Kupferchlorürs, Cu_2Cl_2, §. 184), zeigt, dass in der That die einfachsten Formeln, welche die Zusammensetzung solcher Verbindungen darstellen, nicht immer gleich den Molecularformeln sind, und auch in anderen Fällen, bei nichtflüchtigen Verbindungen, liegen Anzeichen vor, dass das Moleculargewicht grösser sei, als das Gewicht der einfachsten Formel. Für das Chlorsilber z. B. ist die Molecularformel Ag_2Cl_2 statt $AgCl$ gar nicht unwahrscheinlich, wegen der vielfachen Aehnlichkeit mit den

niederen Chloriden des Kupfers und Quecksilbers. Das Silber wäre danach in Wahrheit zweiwerthig, während es nach der Formel $AgCl$ nur einwerthig erscheint.

Wegen der Unsicherheit, die nach dem Gesagten dem chemischen Werthe stets anhaften bleibt, wenn derselbe nur aus nichtflüchtigen Verbindungen erschlossen ist, für welche das Gewicht der einfachsten Formel als Moleculargewicht ohne genügende Controle angenommen werden muss, wird derselbe in diesem Falle von dem wahren Werthe unterschieden und als scheinbarer Werth bezeichnet. Der scheinbare chemische Werth kann zwar nicht grösser sein, wohl aber unter Umständen kleiner als der wahre Werth.

303. In welcher Beziehung der scheinbare Werth zu dem wahren Werthe steht, wird alsbald näher erörtert werden (§. 305). Zunächst ist hervorzuheben, dass die Bedeutung des scheinbaren Werthes für alle weiteren Fragen um so grösser sein wird, je mannigfaltiger die Verbindungen sind, welche dieselbe scheinbare Maximalvalenz ergeben, und je sicherer man sein darf, dass unter diesen Verbindungen keine Molecularverbindungen sind. Die Erfahrung lehrt nun, dass ein bestimmter scheinbarer Werth für die vorwiegend basischen Elemente viel sicherer festgestellt werden kann, als für die säurebildenden Elemente. Bei den ersteren entspricht die Zusammensetzung der Halogenverbindungen stets vollständig der Zusammensetzung der Hydroxyde und einfachen Sauerstoffsalze. Derselbe chemische Werth erklärt die einen wie die anderen, und der Verdacht, dass man es dabei mit Molecularverbindungen zu thun habe, ist ausgeschlossen. — Die Alkalimetalle, Li, Na, K, Rb, Cs, erscheinen einwerthig sowohl in ihren Halogenverbindungen, die alle dem Chlornatrium, $NaCl$, entsprechend zusammengesetzt sind, als auch in ihren Hydroxyden, z. B. $NaOH$, und in ihren einfachen Salzen, z. B. $NaNO_3$ aus HNO_3, $NaC_2H_3O_2$ aus $HC_2H_3O_2$, $NaHSO_4$ und Na_2SO_4 aus H_2SO_4 etc. Alle diese Verbindungen können unmittelbar entstehen, indem Wasserstoff in den betreffenden Säuren durch das Metall verdrängt wird. Die Alkalimetalle werden daher gewöhnlich, sammt dem Silber, welches in dieselben Verbindungsformen eingeht, zu den einwerthigen Elementen gestellt, mit dem Vorbehalt, dass dieser Werth ein scheinbarer sei. — Mit derselben Wahrscheinlichkeit müssen die Metalle der alkalischen Erden, Ca, Sr, Ba und Mg, als zweiwerthig betrachtet werden, weil deren Atomgewicht zwei Atomgewichte Wasserstoff bei der Bildung von Hydroxyden oder einfachen Salzen zu vertreten vermag, wie die Formeln der Verbindungen $MgCl_2$, MgO_2H_2, $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ etc. als Beispiele beweisen.

Bei denjenigen Elementen, welche mehrere Stufen von Halogenverbindungen und Sauerstoffsalzen oder Hydroxyden bilden, müssen selbstverständlich die höchsten Stufen zur Bestimmung des Maximalwerthes dienen. In den anderen müssen ungesättigte Valenzen oder mehrfache Bindungen, welche sich bei unbestimmtem Moleculargewicht der Wahrnehmung entziehen, angenommen werden, wenn der chemische Werth als constant betrachtet wird. Der scheinbare Werth des Kobalts z. B. kann nicht nach der Zusammensetzung der zahlreichen Kobaltoverbindungen $CoCl_2$, $Co(OH)_2$, $Co(NO_3)_2$ etc. gleich zwei gesetzt werden, sondern mindestens gleich drei,

nach der Zusammensetzung der Kobaltiverbindungen $CoCl_3$, $Co(OH)_3$, $Co(C_2H_3O_2)_3$ etc., die zwar alle leicht zersetzlich sind, aber doch nicht als Molecularverbindungen betrachtet werden. — Der scheinbare Maximalwerth des Goldes ist drei, wegen $AuCl_3$ und $Au(OH)_3$, derjenige des Platins gleich vier wegen $PtCl_4$ und $Pt(OH)_4$. In den niederen Chloriden, $AuCl$ und $PtCl_2$, und den entsprechenden anderen Verbindungen ist der volle chemische Werth nicht erkennbar.

304. Wenn der chemische Werth, welcher in der Zusammensetzung der nichtflüchtigen Halogenverbindungen erkennbar ist, nur noch durch so wenige andere Verbindungen bestätigt wird, wie bei den letztgenannten Elementen, kann derselbe schon keine grosse Sicherheit mehr beanspruchen. Je mehr aber der negative Charakter der Elemente hervortritt, desto mehr fehlen solche Verbindungen, aus deren Zusammensetzung man deutlich erkennen kann, wie viel Wasserstoff ihr Atomgewicht zu ersetzen vermag. Zudem werden die höchsten Stufen der Halogenverbindungen in der Regel leicht zersetzt und unterliegen aus diesem Grunde dem Verdacht, Molecularverbindungen zu sein. Die Bestimmung des Maximalwerthes wird daher bei den negativen Elementen sehr unsicher, wo sie sich auf die Zusammensetzung nicht flüchtiger Verbindungen von unbekanntem Moleculargewicht stützen will. Das Antimon z. B. müsste als fünfwerthig angesehen werden, nach der Zusammensetzung des höchsten Chlorides, $SbCl_5$. Allein dieses Chlorid zersetzt sich beim Erhitzen in $SbCl_3$ und Cl_2; es könnte eine Molecularverbindung dieser beiden Bestandtheile sein. Die Fünfwerthigkeit müsste darum mindestens durch andere Verbindungen bestätigt werden. Aber ausser den Halogenverbindungen kennt man keine, die einen sicheren Schluss auf den chemischen Werth gestattet. Die Antimonsäure erhält man zwar als ein Hydrat, welches nach seiner empirischen Zusammensetzung die dem Pentachlorid entsprechende Hydroxylverbindung sein könnte, $Sb(OH)_5$. Allein diese Verbindung verliert sehr leicht $2H_2O$ und wird daher als Krystallwasserverbindung der einbasischen Antimonsäure, $HSbO_3$, angesehen, welcher die Zusammensetzung der Antimonate, z. B. $KSbO_3$, entspricht. Die letzteren könnten aber nur dann etwa über den chemischen Werth des Antimons Aufschluss geben, wenn ihre Constitution bekannt wäre. Aehnlich liegt die Sache bei den nichtflüchtigen Verbindungen des Schwefels. Derselbe bildet ein sehr leicht zersetzliches Chlorid SCl_4, und sogar ein eben solches Jodid SJ_6. Aber andere Verbindungen von einfacher Constitution, welche sicher keine Molecularverbindungen sind, geben keinen Anhalt zu bestätigen, dass der chemische Werth des Schwefels grösser sei als zwei, wie in dem flüchtigen Schwefelwasserstoff.

305. Die vorwiegend basischen Elemente, für welche nach dem vorangehenden der (scheinbare) chemische Werth in nichtflüchtigen Verbindungen mit grösserer Sicherheit erkannt werden kann, bilden meistens keine unzersetzt flüchtigen Verbindungen mit Wasserstoff oder mit den Halogenen, deren Normalvolumgewicht gemessen werden könnte. Der chemische Werth im Gaszustande ist hauptsächlich nur für die negativen Elemente bekannt. Eine Vergleichung des Maximalwerthes im festen und im gasförmigen Zustande ist daher nur für wenige Ele-

mente möglich. Das Zink bildet dieselben Halogenverbindungen und Sauerstoffsalze wie das Magnesium und die Metalle der alkalischen Erden. Es ist daher scheinbar zweiwerthig und dieser scheinbare Werth stimmt überein mit demjenigen, den das Zink im Gaszustande in dem Zinkchlorid, $ZnCl_2$, und dem Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, äussert. Das Gleiche gilt von dem Quecksilber. Dasselbe ist scheinbar zweiwerthig in seinen höheren Verbindungsstufen, in den Mercuriverbindungen, und die Molecularformeln des flüchtigen Chlorids, $HgCl_2$, und des Quecksilberäthyls, $Hg(C_2H_5)_2$, beweisen, dass es auch im Gaszustande wirklich zweiwerthig ist. Für das Kupfer, dessen scheinbarer Werth in den Cupriverbindungen gleichfalls zwei ist, besteht die gleiche Uebereinstimmung wenigstens insofern, als nach der Molecularformel des flüchtigen Chlorürs, Cu_2Cl_2, der chemische Werth im Gaszustande nicht kleiner sein kann als zwei.

Nach diesen Beispielen könnte man es für wahrscheinlich halten, dass der scheinbare Werth mit dem wahren auch bei den anderen Elementen übereinstimme, welche dieselben Verbindungsformen im festen Zustande zeigen, deren Chloride aber nicht flüchtig sind, z. B. bei Mg, Ca, Sr und Ba. Allein dieser Verallgemeinerung steht doch das Bedenken entgegen, dass naturgemäss die Uebereinstimmung nur bei den Elementen mit leichtflüchtigen Chloriden constatirt werden kann. Die Möglichkeit ist daher nicht ausgeschlossen, dass die Molecularformeln der schwerflüchtigen Chloride grösser seien als die einfachsten Formeln und dass folglich der scheinbare Werth ihrer Elemente kleiner sei als der wahre. Gerade der Umstand, dass das Zinkchlorid leichter flüchtig ist als z. B. das gleich zusammengesetzte Magnesiumchlorid, macht es wahrscheinlich, dass letzteres eine grössere Molecularformel habe als ersteres. Denn die Erfahrung lehrt, dass im Allgemeinen bei grösserem Moleculargewicht die Flüchtigkeit geringer ist.

Ausserdem zeigt sich öfter, dass Elemente in ihren nichtflüchtigen Verbindungen gleichwerthig erscheinen können, obgleich dieselben in flüchtigen Verbindungen verschiedenen Werth haben. Den Zinkverbindungen völlig analog und zum Theil mit denselben isomorph sind die Ferroverbindungen, z. B. das Ferrochlorid, $FeCl_2$, das Sulfat $FeSO_4$, das Carbonat $FeCO_3$, etc. Aber nach der Molecularformel des flüchtigen Ferrichlorides, Fe_2Cl_6, ist das Eisen im Maximum wenigstens vierwerthig, während das Zink nie mehr als zweiwerthig erscheint. — Auch auf das Blei muss als Beispiel hingewiesen werden, welches in vielen seiner festen Verbindungen mit dem Zink gleichwerthig erscheint und sogar auch in dem flüchtigen Chlorid mit dem bekannten Moleculargewicht $PbCl_2$ unzweifelhaft zweiwerthig ist, — welches aber trotzdem in dem Bleiäthyl, $Pb(C_2H_5)_4$, ebenso sicher vierwerthig wirkt.

Ferner ergiebt sich, dass nicht immer der chemische Werth in flüchtigen Verbindungen mit dem scheinbaren Werthe übereinstimmt. Nach den Formeln $FeCl_3$, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$, welche die Zusammensetzung der Chloride des Eisens, des Aluminiums, Galliums und Indiums am einfachsten darstellen, ist der scheinbare Werth dieser vier Metalle gleich drei und dies wird auch durch die Zusammensetzung anderer Salze bestätigt. Allein nach dem Volumgewicht sind die Molecularformeln der drei erst genannten Chloride doppelt so gross, und der wahre Werth der

betreffenden Elemente muss mindestens gleich vier gesetzt sein. Nur bei dem Indium stimmt wieder die einfachste Formel mit der Molecularformel und der scheinbare mit dem wahren Werthe im Gaszustande überein.

Auch diese Beispiele lehren demnach, dass man aus der scheinbaren Gleichwerthigkeit zweier Elemente in festen Verbindungen nicht schliessen darf, ihr chemischer Werth sei wirklich gleich gross, selbst nicht bei so nahe verwandten Elementen wie Aluminium oder Gallium und Indium. Man schreibt meistens die Molecularformel z. B. des Kobaltchlorides Co_2Cl_6, und nimmt darin Co vierwerthig, wegen der Analogie mit dem Eisenchlorid Fe_2Cl_6. Aber es steht keineswegs fest, ob dieselbe nicht richtiger $CoCl_3$ analog mit $InCl_3$, oder vielleicht noch anders zu schreiben wäre.

306. Manche Elemente zeigen in einigen ihrer nichtflüchtigen Verbindungen einen grösseren scheinbaren Werth, als in ihren bekannten gasförmigen Verbindungen. Da der scheinbare Werth nur kleiner (§. 302) sein kann als der wahre Werth, so muss man in solchen Fällen annehmen, dass die betreffenden flüchtigen Verbindungen ungesättigt und der wahre Werth mindestens dem grösseren scheinbaren Werthe gleich sei — vorausgesetzt, dass man den letzteren sicher nicht aus einer Molecularverbindung abgeleitet habe. Das flüchtige Thallochlorid hat nach der Dampfdichte die Molecularformel TlCl, wonach das Thallium einwerthig wäre. Aber in dem nichtflüchtigen Thallichlorid, $TlCl_3$, wie in den entsprechenden Salzen, z. B. $Tl(NO_3)_3$ oder $Tl_2(SO_4)_3$, die nicht als Molecularverbindungen angesehen werden können, erscheint dasselbe Element dreiwerthig. Daher ist TlCl als ungesättigte Verbindung zu betrachten und der wahre Maximalwerth des Thalliums mindestens gleich drei zu setzen.

Bezüglich des Thalliums mit seinen basischen Eigenschaften ist dieser Schluss kaum bestreitbar. Aber wo man es mit säurebildenden Elementen zu thun hatte, deren scheinbarer Werth nicht mit gleicher Sicherheit festzustellen ist (§. 304), da hat in der That vielfach Streit geherrscht, durch ähnliche Verhältnisse hervorgerufen, vor allem bezüglich des chemischen Werthes von Stickstoff und seinen Verwandten, von Phosphor, Arsen und Antimon.

Der Stickstoff wirkt in allen seinen bekannten einfachen flüchtigen Verbindungen, d. i. in dem Ammoniak und dessen Derivaten, nie mehr als dreiwerthig. In dem Salmiak, NH_4Cl, dagegen und in anderen ähnlichen Verbindungen, die man alle nur im festen Zustande kennt, erscheint dasselbe Element fünfwerthig. Wenn man daher den chemischen Werth als constant ansieht, so ist entweder der Stickstoff immer fünfwerthig und das Ammoniak eine ungesättigte Verbindung, oder der Stickstoff ist immer dreiwerthig und der Salmiak eine Molecularverbindung. Thatsächlich könnte das Ammoniak wohl als eine ungesättigte Verbindung angesehen werden (§. 309 ff.), aber ebensowohl der Salmiak als eine Molecularverbindung. Denn der Salmiak (wie alle ähnlichen Verbindungen) zersetzt sich bei dem Versuche ihn zu verflüchtigen in Ammoniak und Chlorwasserstoff und als wichtigstes Merkmal der Molecularverbindungen galt es von jeher, dass sich dieselben beim Erhitzen in ihre Bestandtheile zerlegen und nicht ohne Zersetzung in den Gaszustand übergehen können (§. 317).

Ganz ähnlich verhalten sich die Verbindungen der Verwandten des Stickstoffs. In den bekannten flüchtigen Verbindungen sind Arsen und Antimon stets dreiwerthig und auch von dem Phosphor kannte man bis vor Kurzem nur solche Verbindungen im Gaszustande, in welchem derselbe dreiwerthig wirkt. Fünfwerthig erscheinen diese Elemente dagegen in ihren höchsten Halogenverbindungen und in salmiakähnlichen Verbindungen, die jedoch alle leicht zersetzbar sind. Man konnte daher auch diese Elemente als dreiwerthig erklären und die Verbindungen, bei welchen dieser Werth nicht ausreicht, als Molecularverbindungen ansehen, nach Art des Salmiaks zusammengesetzt, z. B. Phosphorpentachlorid, PCl_5, aus PCl_3 und Cl_2.

Eine bestimmte Grenze muss ja vom Standpunkte der Lehre, welche das Maximum der Valenz als constant ansieht, jedenfalls gezogen werden. Denn wenn man alle nichtflüchtigen Verbindungen eines Elementes berücksichtigen wollte, welche höheren Werth zu ergeben scheinen als die bekannten flüchtigen Verbindungen, so würde die Anzahl der ungesättigten Verbindungen übermässig vermehrt. Man kennt z. B. eine Verbindung PCl_6J, nach welcher der Phosphor mindestens siebenwerthig wäre, wenn man sich dieselbe durch Atomverkettung zusammengehalten denkt. Dann aber wäre nicht nur PCl_3, sondern auch PCl_5 und alle entsprechenden Verbindungen ungesättigt. Aus diesem Grunde hauptsächlich haben viele Chemiker lange daran festgehalten, dass der Stickstoff und seine Verwandten im Maximum dreiwerthig und der Salmiak und andere von gleichem Typus Molecularverbindungen seien.

Seitdem man aber das Phosphorpentafluorid dargestellt hat, welches ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann, und seitdem man die Bedingungen aufgefunden, unter welchen auch das Phosphorpentachlorid unzersetzt Gaszustand annehmen kann (in einer Chloratmosphäre. vergl. §. 529), dürfte an der constanten Dreiwerthigkeit des Phosphors nur festgehalten werden, wenn man die Annahme zuliesse, dass Molecularverbindungen auch im Gaszustande unzersetzt existiren können (§. 317). Dieser Annahme ziehen aber die meisten Chemiker vor, den Phosphor als fünfwerthig zu betrachten, und nach Analogie wird auch die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs, des Arsens und des Antimons in manchen festen Verbindungen anerkannt, trotzdem diese Elemente in den untersuchten flüchtigen Verbindungen stets nur dreiwerthig erscheinen.

307. Bei manchen anderen Elementen noch kennt man Gründe, nach welchen der grösste chemische Werth in den bekannten flüchtigen Verbindungen nicht wirklich das Maximum der Verbindungsfähigkeit darstellen kann.

Die höchste Chlorstufe des Vanadins ist das flüchtige Tetrachlorid mit der Molecularformel VCl_4, wonach das Vanadin vierwerthig erscheint. Aber da dieses Element mit Phosphor, Arsen und Antimon verwandt ist (es bildet z. B. ein saures Oxyd, V_2O_5, ähnlich P_2O_5), so ist es unwahrscheinlich, dass sein wahrer chemischer Werth gleich vier sei. Zu diesem Werthe passt auch nicht das flüchtige Oxychlorid, $VOCl_3$, worin V entweder mit drei oder mit fünf Valenzen wirksam sein muss, je nach der Constitution. Das Vanadin wird darum jetzt gewöhnlich als fünfwerthig betrachtet, wie der Phosphor und seine Verwandten. — Nach den durch

die Normalvolumgewichte bestätigten Molecularformeln erscheint Uran vierwerthig in $UrCl_4$, Molybdän fünfwerthig in $MoCl_5$ und Wolfram sechswerthig in WCl_6. Diese Chloride sind zugleich die höchsten Halogenverbindungen, die man von den genannten Metallen kennt. Das Wolfram bildet aber auch noch WCl_5 und WCl_4, die beiden Stufen, welche als höchste an den anderen Elementen bekannt sind. Alle drei Metalle sind überdies nach ihren chemischen Eigenschaften nahe mit einander verwandt, wie sich besonders an den sauren Trioxyden und den charakteristischen Salzen, welche dieselben bilden, zeigt. Daher ist wahrscheinlich der Maximalwerth für alle gleich sechs und in den Chlorverbindungen des Urans und Molybdäns kommt dieses Maximum aus unbekannten Gründen nicht zur Wirksamkeit. — Zu derselben Gruppe von Elementen gehört auch das Chrom, wegen des Chromtrioxydes und der Chromate, und als entferntere Verwandte werden durch das Gesetz der Atomgewichtsperioden (§. 217) hinzugesellt Schwefel, Selen und Tellur, welche auch ähnliche Verbindungsformen bilden, — und Sauerstoff. Für alle diese Elemente kann man daher auch vermuthen, dass sie unter Umständen sechswerthig wirken. Nun sind dieselben zwar in ihren einfachen flüchtigen Verbindungen, soweit solche bekannt, sämmtlich nur zweiwerthig, aber in nichtflüchtigen Verbindungen zeigen alle, mit Ausnahme des Sauerstoffs, Anzeichen eines höheren Werthes. Das Chrom erscheint dreiwerthig in seinem Chlorid, $CrCl_3$ (oder vierwerthig, wenn man nach Analogien die Molecularformel des Chlorids C_2Cl_6 schreibt). Schwefel, Selen und Tellur scheinen vierwerthig zu wirken in den Chloriden SCl_4, $SeCl_4$ und $TeCl_4$, ebenso der Schwefel in den sogenannten Sulfinverbindungen, z. B. $S(C_2H_5)_3J$. In SJ_6 würde der Schwefel sogar die Sechswerthigkeit wirklich erreichen, wenn man darin nicht eine Molecularverbindung erblickt. In dem Oxychlorid, CrO_2Cl_2, in dem analogen SO_2Cl_2, wie auch in dem Trioxyd des Schwefels, SO_3, welche Verbindungen unzersetzt flüchtig sind, kommt möglicherweise die Sechswerthigkeit gleichfalls zum Ausdruck; darüber kann jedoch erst nach Kenntniss der Constitution endgültig geurtheilt werden.

308. Man wird aus den vorangehenden Paragraphen erkennen, dass der gesuchte Maximalwerth für viele Elemente keineswegs mit grosser Sicherheit angegeben werden kann, selbst wo flüchtige Verbindungen mit einwerthigen Elementen bekannt sind. Grössere Sicherheit ist dann nur zu erreichen, wenn es gelingt, die normalen von den ungesättigten und Molecularverbindungen scharf zu unterscheiden und ferner die Constitution der normalen Verbindungen zu ermitteln, so dass die letzteren in weiterem Umfange zur Beurtheilung des chemischen Werthes herangezogen werden können. Auf diesem Wege muss sich auch zeigen, ob man überhaupt den Atomen ein constantes Sättigungsvermögen zuschreiben darf.

Ungesättigte Verbindungen, deren Molecüle Atome mit freien Valenzen enthalten, hat man nach den bisherigen Betrachtungen erstens vor sich, wenn das Molecül dieser Verbindungen neben einem mehrwerthigen Atome nur noch einwerthige Bestandtheile enthält, und wenn man andere Verbindungen kennt, in welchen dasselbe mehrwerthige Atom mit einer grösseren Anzahl einwerthiger Bestandtheile verbunden ist. Ungesättigt ist also z. B. das Bleichlorid, $PbCl_2$, wegen $Pb(C_2H_5)_4$, oder das Wolframpentachlorid, $WoCl_5$, wegen

$WoCl_6$, oder PCl_3, wegen PCl_5 und PFl_5, oder auch das Thallochlorid, TlCl, wegen $TlCl_3$ (§. 307).

Ferner muss eine Verbindung freie Valenzen enthalten, wenn die Anzahl aller Valenzen der Atome ihres Molecüls ungerade ist. Denn in normalen Verbindungen, in welchen alle Valenzen sich gegenseitig sättigen sollen, muss die Gesammtzahl derselben gerade sein. Danach erscheint z. B. das Stickoxyd, NO, ungesättigt, mag man den Stickstoff drei- oder fünfwerthig ansehen, ebenso das Vanadintetrachlorid, VCl_4, oder das Oxychlorid, $VOCl_3$, je nachdem man das Vanadin als vier- oder fünfwerthig betrachtet.

Endlich müssen Valenzen ungesättigt bleiben, auch bei gerader Anzahl derselben, wenn zwei Atome von ungleichem Werthe sich mit einander zu einem Molecüle verbinden, wie z. B. in dem Kohlenoxyde, wenn Kohlenstoff vierwerthig und Sauerstoff zweiwerthig sind.

An diesen Verbindungen werden die Merkmale aufzusuchen sein, nach welchen man thatsächlich, unabhängig von dem chemischen Werthe, die ungesättigten von den normalen Verbindungen unterscheiden kann.

309. Als thatsächliches Merkmal der ungesättigten Verbindungen muss man vor Allem das Bestreben zu finden erwarten, in gesättigteren Zustand überzugehen, durch Aufnahme neuer Bestandtheile oder durch Anlagerung an andere Verbindungen. Dieses Bestreben wird auch in der That an den ungesättigten Verbindungen beobachtet, doch nicht ohne Ausnahmen und nicht unter allen Umständen.

Am deutlichsten zeigt das Stickoxyd eine hervorragende Verbindungsfähigkeit. Dasselbe verbindet sich direct mit Chlor zu NOCl, mit Brom zu NOBr und mit Sauerstoff zu NO_2 (oder zu N_2O_4 bei niedriger Temperatur). Das Kohlenoxyd äussert seine verfügbare Bindekraft weniger deutlich. Es vereinigt sich mit Chlor zu $COCl_2$ nur im Sonnenlicht, und mit Sauerstoff zu CO_2 nur bei hoher Temperatur, oder wenn ihm der Sauerstoff lose gebunden durch kräftige Oxydationsmittel, z. B. durch Chromsäure, dargeboten wird — An dem Bleichloride, $PbCl_2$, sind keine Eigenschaften zu erkennen, welche ungesättigte Valenzen anzeigten. Auch das Vanadintetrachlorid, VCl_4, nimmt unter keinen Umständen mehr Chlor auf, obgleich das Vanadin vermuthlich fünfwerthig ist. Die Verbindung zersetzt sich im Gegentheil beim Erhitzen leicht, selbst bei Gegenwart von Chlor, in freies Chlor und in das feste Chlorid von der Zusammensetzung VCl_3.

Das Sättigungsbestreben ungesättigter Verbindungen scheint sich im Allgemeinen nur unter besonderen Umständen äussern zu können (vergl. §§. 335 ff., 356, 489), z. B. bei geeigneten Temperaturen oder gegen bestimmte Bestandtheile. Wenn daher eine Verbindung unter gegebenen Umständen kein Sättigungsbestreben mehr zu erkennen giebt, so folgt daraus nicht nothwendig, dass dieselbe gesättigt sei.

310. An der Fähigkeit, weitere Bestandtheile in ihr Molecül aufzunehmen, können demnach nicht alle ungesättigten Verbindungen erkannt werden. Ueberdies zeigt sich, dass diese Fähigkeit auch an normalen Verbindungen beobachtet wird. Mehrwerthige Atome können sich nach der Atomverkettungslehre in jedes gesättigte Molecül

einschalten. Eine solche Einschaltung muss man z. B. annehmen, wenn Aldehyd, $(C_2H_3O)-H$, durch Oxydation in Essigsäure, $(C_2H_3O)-O-H$, übergeht, oder auch, wenn Wasserstoff, H_2, zu Wasser, $H-O-H$, verbrennt. Aber die Verbrennung des Wasserstoffs geht unter denselben Umständen vor sich wie die Verbrennung des Kohlenoxydes. Nichts zeigt äusserlich, dass in dem einen Falle ungesättigte Molecüle sich mit Sauerstoff sättigen, während in dem anderen Falle die Sauerstoffatome sich in das gesättigte Wasserstoffmolecül einschieben. Die Fähigkeit des Kohlenoxydes, zu Kohlendioxyd zu verbrennen, könnte daher an sich nicht das Vorhandensein freier Valenzen beweisen, und ebenso wenig darf man in anderen Fällen, wo mehrwerthige Atome in ein Molecül aufgenommen werden, ohne Weiteres auf freie Valenzen schliessen. Wenn z. B. Schwefeldioxyd, SO_2, mit Sauerstoff über glühenden Platin geleitet, sich zu Trioxyd, SO_3, oxydirt, oder wenn Phosphortrichlorid dem Schwefel wieder Sauerstoff entzieht, um Oxychlorid, PCl_3O, zu bilden, so wird dadurch nicht mit Sicherheit bewiesen, dass SO_2 und PCl_3 wirklich ungesättigte Verbindungen sind, weil die Aufnahme des Sauerstoffs ebenso gut durch Einschaltung in ein gesättigtes Molecül als durch Anlagerung an ein ungesättigtes erfolgt sein kann.

In normale Verbindungen, die scheinbar ungesättigt sind, indem durch mehrfache Bindungen mehr Valenzen verbraucht werden, als für den Zusammenhalt der Molecüle nöthig wäre, können nach der Atomverkettungslehre ebenfalls neue Bestandtheile aufgenommen werden, indem sich die mehrfache Bindung theilweise löst. Die Erfahrung bestätigt dies und zeigt wieder, dass die Aufnahme unter denselben Umständen, jedenfalls nicht schwieriger, vor sich geht, als bei den wirklich ungesättigten Verbindungen. In dem vorhergehenden Capitel wurden mehrfach Beispiele hierzu erwähnt. Acetylen, $H-C\equiv C-H$, und Aethylen, $H_2C=CH_2$, verbinden sich mit Chlor, sogar ohne Einwirkung von Sonnenlicht, also leichter als das ungesättigte Kohlenoxyd, und nehmen nascirenden Wasserstoff auf, was Kohlenoxyd nicht thut. Diese und ähnliche Thatsachen drängten schon zu der Frage, ob nicht in allen scheinbar ungesättigten Kohlenstoffverbindungen statt mehrfacher Bindungen freie Valenzen (resp. ein kleinerer chemischer Werth) anzunehmen seien (§. 293).

Dieselbe Frage wiederholt sich bei den Verbindungen anderer Elemente, doch kann sie auch hier durch Thatsachen noch nicht entschieden werden. Das Schwefeldioxyd verbindet sich mit Chlor im Sonnenlichte zu SO_2Cl_2, ganz ähnlich wie das Kohlenoxyd. Man könnte daher in SO_2 mit demselben Rechte freie Valenzen annehmen wie in CO. Diese Auffassung würde nur erfordern, dass man den Schwefel als sechs- oder mindestens als vierwerthig betrachtete. Aber der fragliche Vorgang kann auch der Bildung von Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, aus Aethylen und Chlor an die Seite gestellt werden und dabei reicht man mit der einfacheren Annahme aus, der Schwefel sei in dem Schwefeldioxyd zweiwerthig wie in SH_2. Die Constitution des ersteren könnte durch die Formel $S\langle{}^{O}_{O}\rangle$ (mit $O-O$ verbunden) dargestellt werden. Wenn darin eine Bindung gelöst wird, so kann Chlor aufgenommen werden, z. B. $S\langle{}^{O-Cl}_{O-Cl}$, analog wie ClH_2C-CH_2Cl aus $H_2C=CH_3$ entsteht.

Die beobachtete Erscheinung spricht nicht mehr für die eine als für die andere Ansicht.

311. Andere Merkmale der wirklich ungesättigten Verbindungen, welche die Kenntniss des chemischen Werthes und der Constitution nicht voraussetzen, kennt man nicht. Wo auch das Moleculargewicht unbekannt ist, kann daher gar nicht entschieden werden, ob eine Verbindung ungesättigt oder normal sei. Denn wenn in der einfachsten Formel dem chemischen Werthe nach freie Valenzen angezeigt wären, so könnte man sich doch immer durch Vervielfachung der Formel eine völlige Sättigung ermöglicht denken.

Man hat in der That von diesem Auskunftsmittel öfter Gebrauch gemacht, um in niedrigeren Verbindungsstufen die Annahme ungesättigter Valenzen zu vermeiden, welche nach der einfachsten Formel darin vorhanden wären, wenn man den wahrscheinlichsten chemischen Werth ihrer Bestandtheile zu Grunde legt. Die Formel des oben erwähnten Vanadintrichlorids z. B. findet man verdoppelt, V_2Cl_6, weil in VCl_3 das mindestens vierwerthige Vanadin nicht völlig gesättigt sein könnte. Man schreibt As_2S_2 und P_2S_2 aus demselben Grunde, obgleich die einfacheren Formeln AsS und PS, welche der Analogie mit NO entsprechen würden, ebenfalls zulässig wären, da das Normalvolumgewicht der Verbindungen unbekannt ist. Die Formel des Ferrochlorids wird gewöhnlich Fe_2Cl_4 geschrieben; man denkt sich zwei vierwerthige Eisenatome doppelt verbunden, statt einfach wie in dem Ferrichlorid, Fe_2Cl_6. Nach der einfacheren Formel $FeCl_2$ müssten zwei Valenzen ungesättigt sein.

Solche Annahmen über die Grösse der Molecularformeln, die aus dem vermuthlichen chemischen Werthe hergeleitet waren, haben sich indessen nicht überall durch die spätere Erfahrung gerechtfertigt. Man schrieb auch die Formel des Bleichlorids vielfach Pb_2Cl_4, um eine Ausgleichung sämmtlicher Valenzen des vierwerthigen Bleies zu ermöglichen, bis durch die Dampfdichte die Molecularformel $PbCl_2$ als richtiger erkannt wurde. Auch die Formel des Quecksilberchlorürs muss nicht Hg_2Cl_2, wie zur Sättigung des zweiwerthigen Quecksilbers erforderlich wäre, sondern nach der Dampfdichte wahrscheinlich HgCl geschrieben werden, wenn nicht der Dampf tiefer gehende Zersetzung erlitten hat. Für das Eisenchlorür wurde ein Normalvolumgewicht erhalten, welches in der Mitte liegt zwischen den Gewichten der Formeln $FeCl_2$ und Fe_2Cl_4. Die letztere Formel ist daher auch wahrscheinlich zu gross.

Indessen darf man doch keinenfalls auf diese Erfahrungen hin allgemein die einfachsten Formeln als Molecularformeln ansehen (vergl. §. 302) und danach die niedrigeren Verbindungsstufen als ungesättigte erklären. Denn es ist immerhin möglich, dass im festen Zustande durch Vereinigung mehrerer Molecüle vollständig gesättigte Verbindungen sich herstellen. Die Beobachtung kann uns darüber noch keinen Aufschluss geben.

Im Ganzen zeigt sich, dass man in vielen Fällen nach den bekannten Merkmalen ungesättigte Verbindungen von normalen und namentlich von scheinbar ungesättigten mit Sicherheit nicht unterscheiden kann.

312. Es wird sich nun weiter darum handeln zu sehen, ob und wie ich die Molecularverbindungen von den normalen unter-

scheiden, und ob man nach dieser Unterscheidung einen Maximalwerth der Elemente sicherer feststellen kann.

Als Molecularverbindungen erklärt die Lehre vom constanten chemischen Werthe alle, deren Zusammenhalt durch den angenommenen Maximalwerth der verbundenen Elemente nicht erklärt werden kann. Als Bedingung für den Zusammenhalt eines Molecüls bei gegebener Valenz der Bestandtheile fand sich aber in §. 250 eine Beziehung zwischen der Anzahl der einwerthigen und mehrwerthigen Atome in dem Molecül. Es ist nämlich die grösste Zahl der einwerthigen Elemente, die gebunden werden kann, wenn gleichzeitig das ganze Molecül durch Verkettung der mehrwerthigen Atome zusammengehalten werden soll

$$n_1 = n_3 + 2n_4 + 3n_5 + 4n_6 + 2,$$

worin n_3 die Anzahl der dreiwerthigen, n_4 der vierwerthigen, n_5 der fünfwerthigen, n_6 der sechswerthigen Atome bedeutet. Die Zahl der zweiwerthigen Atome ist ohne Einfluss. Kleiner als n_1 kann die Zahl der einwerthigen Atome sein in normalen Verbindungen in Folge von mehrfacher Bindung, oder in ungesättigten mit freien Valenzen; aber wo dieselbe grösser gefunden wird als n_1, hat man Molecularverbindungen anzunehmen.

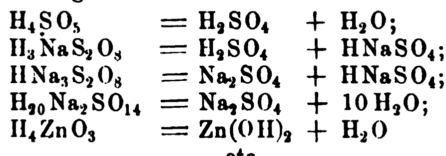
Für die Kohlenstoffverbindungen wurde ausführlich constatirt (§. 260), dass der Grenzwerth in der That nicht überschritten wird, ausgenommen die nicht unzersetzt flüchtigen Verbindungen, welche als moleculare angesehen werden dürfen. Das Gleiche gilt aber auch für die Verbindungen anderer Elemente. Die Anzahl der einwerthigen Atome in einem Molecül der complicirteren flüchtigen Verbindungen überschreitet niemals den von obiger Gleichung bezeichneten Grenzwerth, wenn man in dieselbe denjenigen chemischen Werth der Elemente einsetzt, welcher sich aus der Zusammensetzung einfacher flüchtiger Verbindungen unmittelbar ergiebt. Das Silicium ist vierwerthig, nach SiH_4 und $SiCl_4$. Zwei Atome Silicium in einem Molecül können daher noch $2 \times 2 + 2 = 6$ einwerthige Atome binden, wenn ausserdem keine andere als höchstens zweiwerthige Atome vorhanden sind. In den Verbindungen Si_2Cl_6 und Si_2OCl_6 z. B. wird dieser Grenzwerth erreicht. — Die obige Gleichung unterscheidet die Elemente nur nach ihrem chemischen Werth, nicht nach ihren sonstigen Eigenschaften. Wenn daher eine Verbindung neben Silicium noch andere vierwerthige Elemente, z. B. Kohlenstoff enthält, so ist die Summe aller vierwerthigen Atome einzusetzen. In einem Molecül der Verbindung $Si_2(C_2H_5)_6$ oder $Si_2^{IV}C_{12}^{IV}H_{30}^{I}$ ist demnach $n_4 = 14$ und folglich $n_1 = 30$, gerade gleich der Anzahl der wirklich vorhandenen Wasserstoffatome.

Flüchtige Verbindungen mit mehreren fünf- oder sechswerthigen Atomen in einem Molecül kennt man nicht. In den complicirteren flüchtigen Verbindungen des Stickstoffs, des Phosphors und deren Verwandten sind nicht mehr einwerthige Atome enthalten, als die allgemeine Formel zulässt, unter der Annahme, dass jene Elemente dreiwerthig wirken. Dieser Grenzwerth ist z. B. erreicht in dem sogenannten flüssigen Phosphorwasserstoff, P_2H_4, oder in dem Dimethylarsin (Kakodyl), $As_2C_4H_{12}$. In den Molecülen flüchtiger Verbindungen des Schwefels und des Sauerstoffs sind nie mehr als zwei einwerthige Atome enthalten, z. B. in SO_2Cl_2. Das ist der Grenzwerth, wenn S und O stets zweiwerthig sind, wie in H_2S und H_2O.

Nimmt man an, dass der chemische Werth der Elemente in nichtflüchtigen Verbindungen nicht grösser sei als in flüchtigen, und betrachtet man die einfachsten Formeln als Molecularformeln, so findet man auch unter den nichtflüchtigen Verbindungen viele, welche der Bedingung für die normalen Grenzverbindungen genügen, natürlich neben vielen anderen, in deren Formel die erlaubte Zahl der einwerthigen Atome nicht erreicht ist. Man überzeugt sich leicht, dass in den Formeln der folgenden nicht unzersetzt flüchtigen Verbindungen die Anzahl der einwerthigen Atome gerade dem von der Theorie gestatteten Maximum entspricht, wenn O, S, Se, Zn zweiwerthig und B dreiwerthig genommen werden, z. B. in HJO_3, $HClO_4$, J_2O_5, H_2SeO_3, H_2SO_4, $H_2S_2O_7$, ZnO_2H_2, H_3BO_3 etc. — Betrachtet man auch Na, K und Ag als einwerthig (§. 303), so enthalten noch folgende Formeln die grösste in normalen Verbindungen zulässige Anzahl einwerthiger Atome: $AgClO_3$, KJO_4, K_2SO_4, $HNaSO_4$, KSO_3Cl etc.

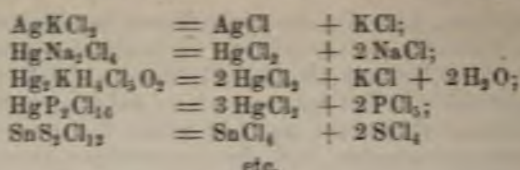
Es ist nun sehr bemerkenswerth, dass bei allen diesen Verbindungen die theoretische Grenze von der Anzahl der einwerthigen Atome überschritten werden würde, wenn man die Molecularformeln grösser annehmen wollte, als die angeführten möglichst einfachen Formeln. Man erkennt dies unmittelbar für diejenigen Verbindungen, deren Elementarbestandtheile nicht mehr als zweiwerthig sind. In solchen Verbindungen kann die Anzahl der einwerthigen Atome nicht mehr als zwei betragen, wie viele zweiwerthige Atome auch in dem Molecül vorhanden sein mögen. Da nun die angeführten einfachsten Formeln schon zwei einwerthige Atome angeben, so würde deren Anzahl durch Vervielfachung der Formel nothwendig zu gross. In der verdoppelten Formel der Borsäure, $H_6B_2O_6$, wäre gleichfalls der Grenzwerth $n_1 = 2 + 2 = 4$ überschritten, und die allgemeine Gleichung für n_1 zeigt, dass dieselbe Bemerkung für jede Verbindung gelten würde, deren einfachste Formel bereits das Maximum der einwerthigen Atome angiebt. Eine Vervielfachung der Formel ist nur möglich, wenn mindestens zwei einwerthige Atome weniger vorhanden sind als das Maximum. Die Formel des Kaliummetaborats, KBO_2, könnte danach beliebig vervielfacht werden. Die Molecularformel der Borsäure aber kann nicht grösser sein als H_3BO_3, oder die Molecularformel des Jodpentoxydes nicht grösser als J_2O_5, des Silberchlorats nicht grösser als $AgClO_3$ etc., so lange man nicht zugiebt, dass eines der Elemente dieser Verbindungen einen höheren chemischen Werth hat, als angenommen wurde.

Ueberschritten wird die von der Atomverkettungslehre gesteckte Grenze, wenn man sich zu den Doppelsalzen und den Krystallwasserverbindungen wendet, die gewöhnlich als Molecularverbindungen betrachtet werden, z. B. bei allen folgenden Verbindungen, immer unter den bisher gemachten Voraussetzungen, dass der chemische Werth der verbundenen Elemente nicht grösser sei, als man in einfacheren und namentlich in flüchtigen Verbindungen annehmen muss:



$$H_4SO_5 = H_2SO_4 + H_2O;$$
$$H_3NaS_2O_8 = H_2SO_4 + HNaSO_4;$$
$$HNa_3S_2O_8 = Na_2SO_4 + HNaSO_4;$$
$$H_{20}Na_2SO_{14} = Na_2SO_4 + 10H_2O;$$
$$H_4ZnO_3 = Zn(OH)_2 + H_2O$$

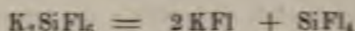
etc.



$$\begin{aligned} AgKCl_2 &= AgCl + KCl; \\ HgNa_2Cl_4 &= HgCl_2 + 2\,NaCl; \\ Hg_2KH_4Cl_5O_2 &= 2\,HgCl_2 + KCl + 2\,H_2O; \\ HgP_2Cl_{16} &= 3\,HgCl_2 + 2\,PCl_5; \\ SnS_2Cl_{12} &= SnCl_4 + 2\,SCl_4 \end{aligned}$$

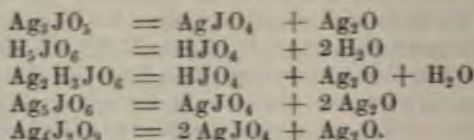
etc.

Besonders interessante hierher gehörige Verbindungen bildet das Fluor, z. B.:



$$K_2SiFl_6 = 2\,KFl + SiFl_4$$

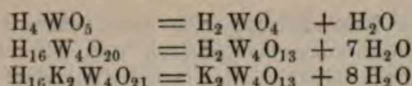
und das Jod, z. B.:



$$\begin{aligned} Ag_3JO_5 &= AgJO_4 + Ag_2O \\ H_5JO_6 &= HJO_4 + 2\,H_2O \\ Ag_2H_3JO_6 &= HJO_4 + Ag_2O + H_2O \\ Ag_5JO_6 &= AgJO_4 + 2\,Ag_2O \\ Ag_4J_2O_9 &= 2\,AgJO_4 + Ag_2O. \end{aligned}$$

Alle diese Verbindungen können und werden bisher meistens als Molecularverbindungen aufgefasst, welche in der beigeschriebenen Weise aus normalen Verbindungen sich zusammensetzen. Einzelne Bedenken gegen diese Auffassung werden sogleich zu besprechen sein. Aber hier schon ist zu beachten, dass in manchen derartigen Verbindungen die Anzahl der einwerthigen Atome obiger Regel sich unterordnet, wenn man den betreffenden Elementen nicht den chemischen Werth beilegt, den sie in ihren flüchtigen Verbindungen zeigen, sondern den oft höheren Werth, der nach der Zusammensetzung einfacher fester Verbindungen möglich scheint (§. 307). Würde man J dreiwerthig nehmen, wie es vielleicht in JCl_3 wirkt, so würden sich die Formeln Ag_3JO_5 und $Ag_4J_2O_9$ der Regel fügen, und wenn J fünfwerthig genommen würde, entsprechend der Zusammensetzung der Fluorverbindung JFl_5, so enthielten auch die nach den Formeln H_5JO_6, Ag_5JO_6 etc. zusammengesetzten Molecüle nicht mehr einwerthige Atome als zulässig. Die Vierwerthigkeit des Schwefels, die man nach der Existenz von SCl_4 vermuthen kann, liesse die Formeln $Na_3HS_2O_8$, $NaH_3S_2O_8$ und H_4SO_5 in die normalen Grenzen fallen, und wenn man den Schwefel sechswerthig annimmt, wie er in SJ_6 scheint, so könnten noch complicirtere derartige Verbindungen normale sein. Aber allerdings reicht auch die Sechswerthigkeit nicht überall aus, z. B. bei hohem Krystallwassergehalt, wie in dem Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O = H_{20}Na_2SO_{14}$.

In manchen vermuthlichen Molecularverbindungen, z. B. in Krystallwasserverbindungen, würde sogar der aus flüchtigen Verbindungen entnommene chemische Werth schon genügen, um alle einwerthigen Atome festzuhalten. Das Zinn ist vierwerthig; neben 5 Sn (und Sauerstoff) können daher noch $5 \times 2 + 2 = 12$ einwerthige Atome in einem Molecül enthalten sein. Diese Grenze wird aber gerade erreicht, nicht überschritten, in dem Natronsalz der Metazinnsäure, $Na_2H_8Sn_5O_{15}$, welches gewöhnlich als $Na_2Sn_5O_{11} + 4\,H_2O$ betrachtet wird. Ebenso fällt die Zusammensetzung der krystallisirten Wolframsäuren und mancher Salze derselben innerhalb der Grenze der normalen Verbindungen, z. B.:



$$H_4WO_5 = H_2WO_4 + H_2O$$
$$H_{16}W_4O_{20} = H_2W_4O_{13} + 7H_2O$$
$$H_{16}K_2W_4O_{21} = K_2W_4O_{13} + 8H_2O$$

Denn da W sechswerthig ist, darf neben W_4 die Anzahl der einwerthigen Atome $4 \times 4 + 2 = 18$ betragen, welche Zahl in der letzten Verbindung gerade erreicht ist. Aber wieder sind auch unter den Krystallwasserverbindungen der Wolframate viele, welche die den normalen Verbindungen gesteckte Grenze überschreiten. Als Beispiel sei nur noch das Natriumparawolframat mit der Formel $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$ angeführt, in welcher 66 einwerthige Atome vorkommen, während höchstens $4 \times 12 + 2 = 50$ durch Atomverkettung festgehalten sein können.

Alle solche Verbindungen, saure und Doppelsalze, Krystallwasserverbindungen etc., in deren Formel die grösste von der Atomverkettungslehre zugelassene Anzahl einwerthiger Atome überschritten wird, selbst wenn man den grössten chemischen Werth der verbundenen Elemente in Rechnung bringt, welcher nach den bisher bekannten einfachen flüchtigen oder nichtflüchtigen Verbindungen in Frage kommen kann, — alle diese Verbindungen sind durch eben diesen Umstand schon als Molecularverbindungen gekennzeichnet, so lange man sich durch jenen Werth das Maximum der Verbindungsfähigkeit durch chemische Verwandtschaft bezeichnet denkt.

313. Die kleinsten Theilchen der Molecularverbindungen denkt man sich aus zwei oder mehreren Molecülen normaler Verbindungen zusammengesetzt, welche nicht durch Atomverkettung, sondern durch eine besondere Art der Anziehung zusammengehalten werden. Um eine Molecularverbindung als solche zu charakterisiren, muss angegeben werden können, welche normale Verbindungen ihre Bestandtheile bilden.

Die Formeln der vermuthlichen Molecularverbindungen lassen sich in der That alle aus den Formeln einfacherer normaler Verbindungen zusammensetzen. Allein dies genügt offenbar nicht. Denn sehr viele normale Verbindungen gestatten gleichfalls eine solche Zerlegung ihrer Formel. Der Aethylalkohol z. B., C_2H_6O, könnte als eine Verbindung von C_2H_4 und H_2O angesehen werden und wurde wirklich zeitweilig so angesehen, nachdem man eben entdeckt hatte, dass derselbe sich durch gewisse Reactionen in Aethylen und Wasser spalten lässt. Besonders bei unbekanntem Moleculargewicht ist die Zerlegung der Formel einer Verbindung stets leicht, da man dieselbe nöthigenfalls zuvor vervielfachen darf. Man hat daher auch, bevor der Begriff des Moleculargewichtes in seiner heutigen Bedeutung festgestellt war, die meisten complicirteren Verbindungen sich aus einfacheren zusammengesetzt denken können, z. B. alle Salze aus Oxyden, ganz in derselben Art, wie man sich heute die Molecularverbindungen zusammengesetzt denkt. Die Formeln der Salze würden, einfach oder verdoppelt, noch heute eine Zerlegung in die Formeln zweier Oxyde gestatten, z. B. $CaSO_4$ in CaO und SO_3, $NaNO_3$ oder $Na_2N_2O_6$ in Na_2O und N_2O_5 etc. Wir sehen diese und ähnliche Verbindungen nicht als Molecularverbindungen an, weil eine andere Auffassung möglich und nach dem chemischen Verhalten oder wenigstens nach Analogien wahrscheinlich ist (§. 324 ff.). Wenn aber auch solche Anhaltspunkte bei einer Verbin-

ung einzelner Bestandtheile nach ihrem chemischen Werthe wohl einer Atomverkettung zusammengehalten sein könnten, wie z. B. der Glauberit [illegible] $= CaSO_4 + Na_2SO_4$ oder das Bleihornerz $Pb_2Cl_2CO_3$ $= PbCl_2 + PbCO_3$, beweist die Berechtigung der Formel. Allein noch immer nicht, dass die betreffende Verbindung eine Molecularverbindung sei. Gewöhnlich hat man für sehr viele Verbindungen keinen anderen Grund, sie zu den Molecularverbindungen zu stellen, als den, dass ihre complicirte Zusammensetzung eine einfache Deutung der Formel zulässig und bequem macht.

314. Mit grösserer Sicherheit kann man behaupten, eine Verbindung enthalte gewisse andere einfachere Verbindungen als Bestandtheile, wenn man sie aus letzteren durch Addition entstehen sieht. Die meisten Molecularverbindungen indessen, die ja grösstentheils nur im starren Zustande bekannt sind, werden aus Lösungen erhalten, ohne dass man über die Art ihrer Bildung sicheren Aufschluss erlangen kann. Denn über den Zustand chemischer Verbindungen und über die Vorgänge zwischen denselben in Lösung hat man nur sehr ungenügende Kenntniss. Dieser Mangel hat verschuldet, dass die klare Auffassung über die Constitution der einfachen Salze sich so lange nicht entwickeln konnte, weil er verhinderte, den Bildungsvorgang der Salze, welcher sich auch gewöhnlich in Lösungen vollzieht, befriedigend zu verfolgen, und dasselbe Hinderniss stellt sich heute der Erkenntniss der Constitution der Doppelsalze etc. in den Weg.

Man weiss, dass viele Salze mit Krystallwasser verbunden in ihren Lösungen enthalten sind. Wenn daher z. B. aus einer Lösung von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat ein Doppelsalz, $MgSO_4 + Na_2SO_4 + 6\,H_2O$, auskrystallisirt, so kann dessen Bildung vielleicht eher auf einem Austausch von Krystallwasser in dem einen Sulfat gegen das andere Salz als auf Addition der beiden Sulfate beruhen (S. 327). — Man weiss ferner, dass viele Salze in Lösung durch Einwirkung des Wassers zersetzt sind, besonders z. B. die Eisenoxydsalze (S. 339). Wenn sich daher aus einer Lösung unter Umständen Krystalle ausscheiden, deren Zusammensetzung durch die Formel $Fe(NO_3)_3 + 9\,H_2O$ ausgedrückt wird, so kann man doch nicht mit Sicherheit behaupten, dieselben seien aus dem Ferrinitrat durch einfache Addition entstanden.

Man muss häufig sogar in solchen aus Lösungen ausgeschiedenen Molecularverbindungen Bestandtheile annehmen, die man ungelöst gar nicht kennt. Das neutrale Ferrinitrat erhält man im festen Zustande nur mit Krystallwasser verbunden. Beim Eindampfen seiner Lösung in der Wärme giebt die Lösung desselben nur basische Salze. — Die krystallisirte Perjodsäure ist stets nach der Formel H_5JO_6 oder $HJO_4 + 2\,H_2O$ zusammengesetzt. Die Säure selbst, welche darin mit Krystallwasser verbunden manchmal angenommen wird, ist nicht im festen Zustande, sondern nur in Lösung bekannt. — Eine Lösung von Tantalsäure in Flusssäure scheidet beim Eindampfen nur Tantalsäure, kein Tantalfluorid aus. Ist jedoch Kaliumfluorid zugegen, so bilden sich Krystalle von der Zusammensetzung $2\,KFl + TaFl_5$. — Auch $SnFl_4$ kennt man nicht; aber aus einer mit Flusssäure versetzten Lösung von Kaliumstannat krystallisirt das Doppelsalz $SnFl_4 + 2\,KFl + H_2O$ etc.

Als Additionsvorgang kann die Bildung einer Verbindung deutlich nur erkannt werden, wenn dieselbe nicht in Lösung erfolgt. Dazu ist erforderlich, dass wenigstens einer der sich verbindenden Bestandtheile flüssig oder gasförmig sei. Unter diesen Umständen beobachtet man auch in der That häufig die Entstehung vermuthlicher Molecularverbindungen. Es vereinigen sich z. B. $AgCl$ mit $3\,NH_3$, SeO_2 mit $2\,HCl$, $SnCl_4$ mit PCl_5 etc. Auch die Krystallwasserverbindungen können gewöhnlich aus den wasserfreien Salzen dargestellt werden, indem man die letzteren in Wasser löst und krystallisiren lässt, oder noch unmittelbarer, indem man dieselben mit gesättigtem Wasserdampf in Berührung bringt. Wasserfreies Kupfersulfat z. B. verwandelt sich auf diese Weise sehr leicht, schon in feuchter Luft, in $CuSO_4 + 5\,H_2O$.

Nach der Atomverkettungslehre können aber auch normale Verbindungen durch Addition sich bilden, wenn nur einer der zusammentretenden Bestandtheile scheinbar oder wirklich ungesättigt ist, und in dem vorhergehenden Capitel wurde an mannigfachen Beispielen gezeigt, dass normale Kohlenstoffverbindungen auch wirklich auf diesem Wege entstehen. Von anorganischen Verbindungen mag z. B. die Bildung der Schwefelsäure aus SO_3 und H_2O, von Chlorsulfonsäure aus SO_3 und HCl, oder von Bleisulfat aus PbO_2 und SO_2 erwähnt werden. Die Bildung durch Addition kann daher in zweifelhaften Fällen nicht entscheiden, ob man eine Molecularverbindung vor sich habe, auch wenn sie direct beobachtet wird.

315. Ganz ähnliche Bemerkungen gelten bezüglich der Zerlegung von Molecularverbindungen in ihre vermuthlichen Bestandtheile. Eine solche Zerlegung wird vielfach beobachtet. Die meisten Doppelsalze sind sehr wahrscheinlich in ihren Lösungen zersetzt, wie aus Diffusionserscheinungen und thermischen Beobachtungen (§. 454) zu schliessen ist. Dabei kann aber möglicherweise das Lösungsmittel betheiligt sein. Deutlicher wird die Zerlegung, wenn sie direct erfolgt, durch die Wirkung der Wärme. Die meisten Krystallwasserverbindungen verlieren Wasser beim Erhitzen oder auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Raume. Auch die Verbindungen des flüchtigen Ammoniaks mit Metallsalzen, z. B. $AgCl + 3\,NH_3$, zersetzen sich unter entsprechenden Bedingungen in die angenommenen Bestandtheile. Ebenso wird die Verbindung $HgCl_2 + 2\,HCl$ leicht in $HgCl_2$ und gasförmiges HCl zersetzt. Aber wieder beobachte man auch bei unzweifelhaft normalen Verbindungen eine Spaltung in einfachere Bestandtheile durch dieselben Einflüsse. Das sogenannte Amylenbromhydrat, $C_5H_{11}Br$, spaltet sich in C_5H_{10} und HBr, sehr viele Carbonate werden beim Erhitzen in Metalloxyde und Kohlendioxyd zerlegt, z. B. $CaCO_3$ in CaO und CO_2. Sehr viele Hydroxyde geben in der Wärme Wasser ab, wie die Krystallwasserverbindungen. Die Schwefelsäure zerlegt sich in SO_3 und H_2O, das Magnesiumhydroxyd, MgO_2H_2, in MgO und H_2O; die Borsäure, BoO_3H_3, geht unter Wasserverlust zuerst in Metaborsäure, BoO_2H, und später in Bortrioxyd, BoO_3, über. Die krystallisirte Verbindung des Chromoxyds, $Cr_2O_3 + 7\,H_2O$, wird gewöhnlich als Krystallwasserverbindung des Chromhydroxyds angesehen, $Cr(OH)_3 + 2\,H_2O$. Man denkt sich in derselben die Bestandtheile des Wassers theils durch Atomverkettung, theils durch Molecularverbindung festgehalten. Sämmtliches

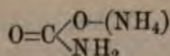
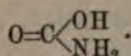
[illegible] Erhitzen ausgetrieben werden [illegible] dem Krystallwasser [illegible] Wasser [illegible] Fälle [illegible] dem kohlenstoff- [illegible] aufmerksam gemacht [illegible]

[illegible] starken Erhitzen alle [illegible] Bestandtheile zerlegt werden. An- [illegible] einfachere, aber [illegible] namentlich bei den [illegible] Temperaturen auch un- [illegible] und bei [illegible] Sonne [illegible] scheinen [illegible] zu sein.

[illegible] Eigenthümlichkeit [illegible] Zersetzung einer [illegible] normaler Verbindungen [illegible] vergleichen, als die Zersetzungsproducte [illegible] im Allgemeinen sich in [illegible] oder vielleicht [illegible] während die Mole- [illegible] Bestandtheilen, [illegible] sobald [illegible]

[illegible] wieder aus mit [illegible] deutliche [illegible] Zersetzung [illegible], welche [illegible] nach dem [illegible] Wasser wieder auf: die [illegible] zersetzen sich, [illegible] Salze und die [illegible].

[illegible] bei welchen man zweifeln kann, ob sie normale sind oder nicht, aber auch an anderen [illegible], welche unbestritten keine Molecularverbindungen sind. JCl_3 oder $JCl + Cl_2$, PCl_5 oder $PCl_3 + Cl_2$, NH_4Cl oder $NH_3 + HCl$ und viele analoge Verbindungen, ferner die Sulfinverbindung $S(C_2H_5)_3J$ oder $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$ zersetzen sich in die angedeuteten Bestandtheile und bilden sich daraus wieder unter geeigneten Umständen. Sie wurden und werden noch heute vielfach aus diesem Grunde als Molecularverbindungen angesehen. Allein zwingend ist diese Folgerung nicht, da auch z. B. $C_5H_{11}Br$ in C_5H_{10} und HBr, SO_4H_2 in SO_3 und H_2O, $CaCO_3$ in CaO und CO_2 etc. sich zersetzen und aus denselben Bestandtheilen durch Addition wieder entstehen können, welche Verbindungen trotzdem von Jedermann für normale gehalten werden. — Die Verbindung, welche entsteht, wenn man Ammoniak und Kohlendioxyd in trockenem gasförmigen Zustande bei hinreichend niedrigen Temperaturen zusammenbringt $(CO_2 + 2NH_3 = CO_2N_2H_6)$, und welche sich in dieselben Bestandtheile bei höherer Temperatur wieder zersetzt, wird als Amm[illegible]salz der Carbaminsäure angesehen:

Ammoniumcarbaminat Carbaminsäure

Ein Theil des Ammoniaks wird jedenfalls in das Kohlendioxydmolecül durch Atomverkettung aufgenommen; ein anderer Theil wäre dagegen mit der Carbaminsäure zu einer Molecularverbindung zusammengetreten, $CO(NH_2)OH + NH_3$, wenn man in den Ammoniumsalzen nach der Ansicht mancher Chemiker nicht normale Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs erblicken wollte. Aber weder Bildung noch Zersetzung der Verbindung verrathen eine Spur einer solchen Verschiedenheit der Bindung der Ammoniakmolecüle.

317. Es wurde schon mehrfach erwähnt, dass nach Ansicht der meisten Chemiker Molecularverbindungen nur im festen und flüssigen, nicht aber im gasförmigen Zustande existiren. Man darf daraus keineswegs schliessen, dass alle Verbindungen moleculare sind, welche sich bei der Verflüchtigung zersetzen. Aber umgekehrt folgt daraus, dass jede unzersetzt flüchtige Verbindung nicht als Molecularverbindung angesehen werden kann. Man sieht darin in der Regel das sicherste Kennzeichen der normalen Verbindungen. Diese Ansicht ist jedoch auch bestritten worden. In der That liegt theoretisch kein genügender Grund vor, a priori zu leugnen, dass die Anziehung, welche im festen und flüssigen Zustande die Molecüle zu Verbindungen nach festen Verhältnissen vereinigt, auch im Gaszustande unter Umständen solche Verbindungen zusammenhalten könne. Die Erfahrung allein könnte darüber entscheiden. Nun kann man wohl mit Sicherheit sagen, dass alle diejenigen muthmaasslichen Molecularverbindungen, deren Bestandtheile nicht sämmtlich flüchtig sind, auch selbst nicht verflüchtigt werden können. Wo aber die Bestandtheile flüchtig sind, da lässt sich häufig nur schwer entscheiden, ob der Dampf die unzersetzte Verbindung enthalte oder ein Gemisch der Bestandtheile sei. Das sicherste Mittel hierzu bietet die Normalvolumgewichtsbestimmung, wenn man weiss, dass die betreffenden Dämpfe dem Avogadro'schen Gesetze sich fügen, — wenn also die Dampfdichte von Druck und Temperatur unabhängig ist (§. 164). Alle flüchtigen Verbindungen mit constanter Dampfdichte werden darum stets als normale angesehen.

Aber wenn die Dampfdichte veränderlich ist und zwischen den Werthen liegt, welche der unzersetzten Verbindung und dem Gemisch der Zersetzungsproducte entsprechen, so kann dies auch schon als ein Zeichen betrachtet werden, dass ein Theil der Verbindung unzersetzt verflüchtigt ist. Denn die Veränderlichkeit kann in diesem Falle auf einer mit der Temperatur fortschreitenden Dissociation beruhen (§. 165). Allerdings könnte auch die Unvollkommenheit des Gaszustandes die Veränderlichkeit bedingen, worüber im einzelnen Falle erst die nähere Untersuchung zu entscheiden hätte. Nach solchen nicht sehr sicheren Anzeichen scheint die Verbindung von Methyläther mit Chlorwasserstoff, $C_2H_6O + HCl$, und ebenso eine Verbindung mehrerer Molecüle Essigsäure, $n(C_2H_4O_2)$, ohne Zersetzung flüchtig zu sein, welche beide gewöhnlich als Molecularverbindungen betrachtet werden (vergl. §. 294).

Giebt man aber danach zu, dass Molecularverbindungen im Gaszustande existiren können, so wird es auch bei anderen leicht zersetzlichen Verbindungen wieder fraglicher, ob sie normale sind oder nicht. So z. B. bei dem Phosphorpentachlorid, welches für sich erhitzt immer nur unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigt, und welches die Dampfdichte der unzersetzten Verbindung nur zeigt, wenn es in einer Chloratmosphäre verdampft. — Auch für die Fluorwasserstoffsäure könnte man die Bildung einer flüchtigen Molecularverbindung, $2 HFl$, annehmen, um die höhere Dampfdichte bei niedrigen Temperaturen zu erklären, und der Folgerung daraus, bezüglich des chemischen Werthes des Fluors, auszuweichen (§. 300).

Immer bleibt aber zu beachten, dass durch die Annahme unzersetzt flüchtiger Molecularverbindung das schärfste empirische Unterscheidungsmerkmal der normalen von den Molecularverbindungen völlig verloren geht.

318. Ein weiteres Kennzeichen der Molecularverbindungen hat man darin erblickt, dass *die Bestandtheile derselben durch die Vereinigung nicht wesentlich ihre chemischen Eigenschaften ändern.* In den normalen chemischen Verbindungen, deren Molecüle durch Atomverkettung zusammengehalten werden, sind die Eigenschaften der Bestandtheile, aus denen die Verbindung durch Addition entstehen kann, stets mehr oder weniger verändert. Da man sich aber die kleinsten Theilchen der Molecularverbindungen aus anderen verschiedenartigen chemischen Molecülen etwa in der Art zusammengesetzt denkt, wie in flüssigen oder festen Körpern die gleichartigen Molecüle verbunden sind (§. 352), so muss man erwarten, die Eigenschaften der Bestandtheile in einer solchen Verbindung *nicht mehr* verändert zu finden, als etwa die Eigenschaften eines dampfförmigen Stoffes im flüssigen oder festen Aggregatzustande.

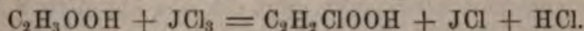
Diese Erwartung trifft nun bis zu einem gewissen Grade zu. Das flüssige Wasser, das gasförmige Ammoniak werden fest, wenn sie eine Molecularverbindung mit Metallsalzen eingehen, unlösliche Salze werden zuweilen löslich, wenn sie Doppelsalze bilden, aber die chemischen Eigenschaften werden im Allgemeinen dadurch nicht wesentlich geändert (vergl. weiter unten). Das Chlor in dem Trichlorjod, $JCl + Cl_2$, übt dieselben chemischen Wirkungen aus, wie im freien Zustande, nur energischer, wie es der grösseren Dichte entspricht. Es kann auch nicht auffallen, dass z. B. das Schwefeltetrachlorid in der festen Doppelverbindung $SnCl_4 + 2 SCl_4$ eine grössere Beständigkeit zeigt als im freien Zustande als Flüssigkeit. Aber manchmal erkennt man doch deutlich, dass mit der molecularen Aneinanderlagerung eine tiefere Einwirkung der Molecüle einhergeht. Der Umstand, dass in Wasser lösliche Salze in der wässerigen Lösung mit Krystallwasser nach festen Verhältnissen verbunden bleiben, beweist schon, dass die Wechselwirkung zwischen dem Salz und dem Krystallwasser eine andere ist, als zwischen dem Salz und dem Lösungswasser. Die Verbindung des Chlorcalciums mit Alkohol, $CaCl_2 + 2 C_2H_6O$, welche den Krystallwasserverbindungen an die Seite zu stellen ist und welche direct aus den angegebenen Bestandtheilen entstehen kann, zersetzt sich beim Erhitzen nicht wieder in diese Bestandtheile, sondern in Aethylen, C_2H_4, und $CaCl_2 + 2 H_2O$. Der Alkohol erleidet eine Spaltung, welche nicht durch die Wärme allein bewirkt werden kann.

Aehnliche Erscheinungen beobachtet man besonders häufig bei gewissen Verbindungen vom Typus des Salmiaks, bei welchen es zweifelhaft ist, ob sie zu den normalen oder den Molecularverbindungen gehören. Ammoniak verbindet sich, wie mit Jodwasserstoff, so auch mit Jodäthyl zu $NH_3(C_2H_5)J$. Daraus wird aber durch Kalihydrat nicht NH_3 wieder abgeschieden, sondern $NH_2(C_2H_5)$, ein Substitutionsproduct des Ammoniaks. Das Trimethylamin $N(CH_3)_3$ mit HCl verbunden und der trockenen Destillation unterworfen, giebt Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$, und Chlormethyl, CH_3Cl. Das Trimethylarsin, $As(C_2H_3)_3$, nimmt Chlor auf und die resultirende Verbindung $As(CH_3)_3Cl_2$ spaltet sich bei wenig höherer Temperatur in $As(CH_3)_2$ und CH_3Cl etc.

Solche Einwirkungen der Bestandtheile einer Verbindung auf einander hält man indessen immer noch verträglich mit der Annahme, dass die Bestandtheile nicht durch Atomverkettung, sondern nur durch Molecularanziehung vereinigt seien. Man hat sogar darauf die Ansicht gestützt, dass jeder chemischen Einwirkung zweier Molecüle eine wenn auch nur momentane Vereinigung derselben zu einer Molecularverbindung vorangehe (§. 535).

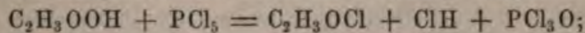
319. In manchen Fällen beobachtet man nun aber derart auffallende Aenderungen in den chemischen Eigenschaften der Bestandtheile ähnlicher Verbindungen, dass sie durch moleculare Aneinanderlagerung nicht wohl zu erklären sind. In dem Teträthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, und ebenso in dem Triäthylsulfinjodid, $S(C_2H_5)_3J$, kann das Jod gegen Hydroxyl (OH) ausgetauscht werden, durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd, genau in der Weise, wie auch in dem Jodäthyl, C_2H_5J, welches in obigen Verbindungen als Bestandtheil anzunehmen wäre, wenn sie als Molecularverbindungen aufgefasst werden. Das Jodäthyl verwandelt sich durch die Reaction in Alkohol, C_2H_5OH, und in den beiden anderen durch die gleiche Reaction entstandenen Verbindungen wäre demnach auch Alkohol als Bestandtheil anzunehmen: $N(C_2H_5)_3 + C_2H_5OH$ und $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5OH$. Aber der Alkohol ist ein nahezu indifferenter Körper, jene beiden Verbindungen dagegen sind starke Basen, die z. B. in ihren Wirkungen auf Metallsalze den Alkalihydraten wenig nachstehen. Man kann daher nicht gut annehmen, dass sie Alkohol als molecularen Bestandtheil enthalten.

Das freie Chlor wirkt auf organische Verbindungen gewöhnlich derart ein, dass sich Cl an Stelle von H substituirt und gleichzeitig HCl entsteht. So wirkt auch das Chlor in JCl_3, welches als Molecularverbindung von JCl und Cl_2 angesehen wird, z. B. auf Essigsäure nach der Gleichung:



$$C_2H_3OOH + JCl_3 = C_2H_2ClOOH + JCl + HCl.$$

Das Phosphorpentachlorid aber verhält sich anders. Dessen Wirkung auf Essigsäure wird durch die Gleichung dargestellt:



$$C_2H_3OOH + PCl_5 = C_2H_3OCl + ClH + PCl_3O;$$

d. h. Cl_2 wird gegen O ausgetauscht, eine Wirkung, welche das freie Chlor der Essigsäure gegenüber nicht hervorbringen kann. Man kann danach kaum Cl_2 in PCl_5 als Molecularbestandtheil annehmen.

Durch solche Beobachtungen werden also mehrere Verbindungen, deren Charakter nach anderen Gesichtspunkten zweifelhaft ist, sehr ent-

schieden zu den normalen gestellt. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man aber auch an Stoffen, die sonst wohl unbestritten zu den Molecularverbindungen gezählt werden würden.

Unter den vielen Doppelverbindungen, welche die Cyanide der Alkalimetalle mit anderen Metallcyaniden bilden, finden sich manche, die sich genau so verhalten, wie man von Molecularverbindungen erwarten darf. Dieselben sind zwar meistens in Wasser löslich, auch wenn sie unlösliche Bestandtheile enthalten, aber chemischen Einflüssen gegenüber erweisen sich die Eigenschaften der Bestandtheile unverändert. Verdünnte Säuren zersetzen z. B. das Silberkaliumcyanid, $AgCy + KCy$[1], in unlösliches Cyansilber, Kaliumsalz und freie Blausäure. Aber nicht alle Doppelcyanide verhalten sich so und besonders deutlich verschieden die eisenhaltigen. Eine Lösung des sogenannten gelben Blutlaugensalzes, welches als $FeCy + 4KCy$ angesehen werden kann, wird z. B. durch Salzsäure nicht unter Bildung von Blausäure zersetzt (auch durch Schwefelsäure entsteht Blausäure nur in Folge einer complicirteren Reaction), sondern es scheidet sich bei gehöriger Concentration ein krystallinischer in Wasser löslicher Niederschlag aus, der die Zusammensetzung H_4FeCy_6 hat. Diese Verbindung könnte als $FeCy + 4HCy$ angesehen werden. Sie enthielte danach freie Blausäure an Stelle des Cyankaliums in dem Blutlaugensalz. Aber ihre Eigenschaften entsprechen durchaus nicht dieser Auffassung. Sie ist nicht giftig und wirkt wie eine vierbasische **ziemlich starke** Säure, viel stärker als die Blausäure, indem sie selbst essigsaure oder oxalsaure Salze zersetzen kann, um wieder dem Blutlaugensalze ähnliche Salze zu bilden.

Ganz analoge Beobachtungen macht man auch an **Doppelfluoriden**, namentlich an den Verbindungen, welche, als Molecularverbindungen aufgefasst, Siliciumtetrafluorid enthalten würden. Diese, z. B. das Silicofluorkalium, K_2SiFl_6 oder $SiFl_4 + 2KFl$, verhalten sich wie Salze einer Säure H_2SiFl_6, der sogenannten Kieselfluorwasserstoffsäure; sie bilden sich durch Neutralisation einer Lösung dieser Säure. Die Säure müsste demnach auch als Doppelverbindung von Fluorsilicium mit Fluorwasserstoff angesehen werden. Die Lösung derselben aber entsteht, wenn man $SiFl_4$ in Wasser leitet, indem ein Theil des Fluorids unter Ausscheidung von Kieselsäure zersetzt wird, — oder wenn man in wässeriger Fluorwasserstoffsäure Kieselsäure auflöst. Die Säure selbst wird weder durch Wasser zersetzt, noch greift sie Kieselsäure oder Silicate an, wie aus den erwähnten Darstellungsweisen hervorgeht. Die Eigenschaften ihrer angeblichen Bestandtheile sind also völlig verändert, wie man es sonst nur in normalen Verbindungen zu sehen gewohnt ist.

In den angeführten Beispielen zeigt sich eine Abänderung der Eigenschaften besonders deutlich. Bei vielen anderen Doppelverbindungen kann man ähnliche Unterschiede beobachten, aber mit geringerer Deutlichkeit, bis zum Verschwinden. Die Vergleichung der chemischen Eigenschaften der Bestandtheile in den Verbindungen und ausserhalb derselben gestattet daher auch nicht, eine scharfe Grenze zwischen normalen und Molecularverbindungen zu ziehen. Sie deutet vielmehr auf Uebergänge hin, trotz-

---

[1]) Das Radical Cyan, CN, möge wie gebräuchlich durch Cy bezeichnet werden.

dem sich bemerkenswerthe Unterschiede zeigen, wo man solche nach anderen Merkmalen nicht erwarten sollte.

320. Man hat hervorgehoben, dass die Molecularverbindungen nach der gebräuchlichen Auffassung ihrer Constitution sich nicht ohne Zersetzung an chemischen Reactionen betheiligen dürften, da ihre kleinsten Theilchen nicht selbst die chemisch wirksamen Molecüle sind, sondern sich aus letzteren ohne chemische Einwirkung zusammensetzen. Danach könnten der Salmiak und die meisten analogen Verbindungen keine Molecularverbindungen sein. Denn der Salmiak, NH_4Cl, z. B. erleidet ganz dieselben Umsetzungen wie das Chlorkalium, KCl.

Gegen diese Ansicht wurde aber geltend gemacht, dass man ähnliche Umsetzungen auch beobachtet bei Verbindungen, die weniger wahrscheinlich normale sind. Das dem Salmiak entsprechende Teträthylammoniumbromid, $N(C_2H_5)_4Br$, verbindet sich noch weiter mit Brom zu $N(C_2H_5)_4Br_3$, und diese Verbindung, in welcher der Stickstoff siebenwerthig sein müsste, wenn sie keine Molecularverbindung wäre, verwandelt sich durch Einwirkung von Jodkalium in $N(C_2H_5)_4J_3$, indem J_3 gegen Br_3 ausgetauscht wird. — In der Verbindung der Pikrinsäure mit Naphtalin, $C_6H_2(NO_2)_3OH + C_{10}H_8$, die gewöhnlich als Molecularverbindung betrachtet wird, lässt sich durch Einwirkung von Brom Wasserstoff ersetzen. Es entsteht $C_6H_2(NO_2)_3OH + C_{10}H_7Br$ durch eine Reaction, welche dem Anschein nach die unzersetzte Verbindung betrifft.

Das letztere Beispiel lehrt aber zugleich, welche Bedeutung derartigen Beobachtungen für die behandelte Frage beizulegen ist. Naphtalin wird auch für sich durch Brom in $C_{10}H_7Br$ verwandelt und dieses Bromnaphtalin addirt sich an Pikrinsäure wie das Naphtalin selbst. Die Einwirkung des Broms auf das Pikrinsäure-Naphtalin beweist daher nur, dass das Naphtalin in der Verbindung seine Eigenschaften nicht wesentlich geändert hat, wie man es von einer Molecularverbindung vorzugsweise erwarten muss. — Nur da, wo eine solche Deutung nicht möglich ist, könnte eine Umsetzung ohne Zersetzung gegen die Auffassung als Molecularverbindung sprechen.

321. In einigen zweifelhaften Fällen hat man zwischen normalen und Molecularverbindungen zu entscheiden getrachtet, auf die theoretische Erwägung gestützt, dass die moleculare Aneinanderlagerung verschiedener Bestandtheile gleich zusammengesetzte Verbindungen mit vermuthlich verschiedenen Eigenschaften hervorbringen könnte.

Vereinigt man z. B. einerseits Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$, und Jodbenzyl, C_7H_7J, und andererseits Benzyldiäthylamin, $N(C_7H_7)(C_2H_5)_2$, und Jodäthyl, C_2H_5J, so haben die entstehenden Verbindungen gleiche empirische Zusammensetzung: $N(C_7H_7)(C_2H_5)_4J$. Aber man könnte erwarten, dass sie verschiedene chemische oder physikalische Eigenschaften zeigen würden, wenn sie die Bestandtheile, aus welchen sie entstanden, wirklich noch als solche in molecularer Verbindung enthielten. Die Versuche, welche vielfach angestellt worden sind, um derartige Isomerien nachzuweisen, haben bei den Verbindungen des Stickstoffs und seiner Verwandten kein entscheidendes Resultat geliefert. Dagegen scheinen die beiden sogenannten Sulfinverbindungen, die nach ihrer Entstehung als $S(C_2H_5)_2 + CH_3J$ und

$S(CH_3)(C_2H_5) + C_2H_5J$ anzusehen sind, in der That gewisse Verschiedenheiten zu zeigen. Dieselben könnten indessen auch erklärt werden, wenn man die Verbindungen als normale ansieht mit vierwerthigem Schwefel und wenn man annimmt, dass die Valenzen des Schwefelatoms nicht gleichwerthig sind. Wie weit eine solche Annahme gerechtfertigt ist, wird besonders zu erörtern sein (§. 346) und dabei ist auf die angeführten Beobachtungen zurückzukommen.

322. Fasst man nun die Resultate der vorangehenden Paragraphen zusammen, so ergiebt sich, dass die thatsächlichen Kennzeichen der Molecularverbindungen, die von einer vorausgängigen Bestimmung des chemischen Werthes der verbundenen Elementarbestandtheile unabhängig sind, nirgends die Grenze deutlich erkennen lassen, welche die Atomverkettungslehre ziehen muss, wenn man jedem Element ein constantes Maximum des chemischen Werthes zuschreibt. Man kann zwar viele Verbindungen ohne Bedenken der einen oder der anderen Classe zutheilen und man thut dies sehr häufig, wenn auch nur eines oder das andere der angeführten Unterscheidungsmerkmale erkennbar ist. Aber in vielen zweifelhaften Fällen gelingt es bisher nicht mit grösserer Wahrscheinlichkeit zu entscheiden, ob man eine normale oder eine Molecularverbindung vor sich habe. Die verschiedenen Kennzeichen widersprechen sich sogar häufig. Die Thatsachen lehren im Ganzen nur, dass eine grosse Classe von chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen existirt, in welchen man ohne Widerspruch einfachere selbständige Verbindungen mit wesentlich ungeänderten chemischen Eigenschaften als nähere Bestandtheile annehmen darf. Aber allem Anscheine nach sind die beiden Classen von Verbindungen, welche die Theorie zu trennen bestrebt ist, thatsächlich durch vielfache Uebergänge verbunden. Die Erkenntniss, wie gross das Maximum des chemischen Werthes in streitigen Fällen sei, wird durch diesen Umstand sehr erschwert, und die Lehre überhaupt, dass der chemische Werth der Elemente eine Constante sei, wird nicht gestützt.

323. Wir wenden uns nun zu den Versuchen, die Constitution anorganischer Verbindungen zu erforschen, d. h. diejenige Art der Atomverkettung aufzusuchen und in Formeln darzustellen, welche den chemischen Eigenschaften jener Verbindungen am besten entspricht. Dabei wird wiederholt auch die Frage in Betracht zu ziehen sein, mit wie viel Valenzen ein Atom sich an der Verkettung betheiligt. Denn wenn sich entscheiden lässt, welche Atome direct verbunden sind und welche durch Vermittelung dritter in einem Molecül festgehalten werden, so folgt von selbst, mit wie vielen anderen mindestens ein Atom direct verbunden sein kann.

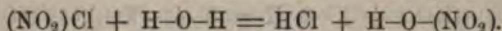
Die Constitution chemischer Verbindungen muss sich nach denselben Grundsätzen ermitteln lassen in der organischen wie in der anorganischen Chemie. In der That besteht unsere Kenntniss auf letzterem Gebiete wesentlich in einer mehr oder minder wohl begründeten Uebertragung der bei Kohlenstoffverbindungen gewonnenen Resultate auf die Verbindungen anderer Elemente.

324. Die wichtigste Annahme über die Constitution anorganischer Verbindungen behauptet, dass in sehr vielen dieser Verbindungen

durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom zwei gesonderte Theile der Molecüle, gewöhnlich von entgegengesetztem chemischen Charakter, zusammengehalten werden. Die Erkenntniss einer solchen mittelbaren Verbindung durch Sauerstoff an einzelnen Beispielen bildet den Ausgangspunkt für die Entwickelung der gesammten Atomverkettungslehre und war davon in den beiden vorhergehenden Capiteln mehrfach die Rede. Hier muss nur zusammenfassend erwähnt werden, woran man eine solche Bindungsweise in anorganischen Verbindungen erkennen kann.

Unmittelbar erkennt man die Verkettung durch Sauerstoff, wenn es möglich ist, das zweiwerthige Sauerstoffatom, welches die Verbindung herstellt, durch zwei einwerthige Atome zu ersetzen. Die beiden durch Sauerstoff vereinigten Bestandtheile werden dadurch getrennt erhalten, jeder mit dem substituirten einwerthigen Elemente verbunden. Man benutzt zu diesem Zwecke in der organischen Chemie sehr häufig die Eigenschaft des Phosphorpentachlorids Cl_2 gegen O auszutauschen, z. B. $(C_2H_3O)\text{–}O\text{–}H + PCl_5 = (C_2H_3O)Cl + ClH + PCl_3O$. Auf anorganische Verbindungen ist diese Reaction seltener anwendbar.

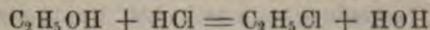
Durch Vermittelung von Sauerstoff sind ferner alle Verbindungen zusammengehalten, welche sich als Substitutionsproducte des Wassers auffassen lassen. Das Wasser ist die einfachste derartige Verbindung (§. 242) und man erkennt dieselbe Constitution daran, dass eine Verbindung aus Wasser entsteht durch Austausch von Wasserstoff gegen irgend welche andere Bestandtheile. Die Salpetersäure entsteht z. B. durch Umsetzung des Nitroxylchlorides mit Wasser nach der Gleichung:



$$(NO_2)Cl + H\text{–}O\text{–}H = HCl + H\text{–}O\text{–}(NO_2).$$

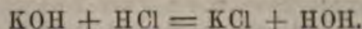
In deren Molecül wird daher H und (NO^2) durch O zusammengehalten. Das Kalihydrat entsteht durch Einwirkung von Kalium auf Wasser unter Wasserstoffentwickelung. Daher hat vermuthlich KOH dieselbe Constitution wie HOH. Wenigstens darf man annehmen, dass der aus dem Wasser stammende einwerthige Wasserstoff durch Vermittelung von Sauerstoff in dem Molecül festgehalten wird, selbst wenn dasselbe grösser sein sollte als die einfachste Formel KOH angiebt.

In vielen Substitutionsproducten des Wassers ist nur ein H vertreten. Diese Verbindungen enthalten noch den Rest des Wassermolecüls OH, das sogenannte Hydroxyl, welches ein einwerthiges Radical darstellt. Man erkennt derartige Verbindungen, die sogenannten Hydroxyde, daran, dass sie unter Umständen das Hydroxyl gegen einwerthige Elemente vertauschen können, z. B. gegen Chlor. Aus Alkohol entsteht, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, Chloräthyl und Wasser:



$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + HOH$$

und ganz analog entstehen die Chloride vieler Metalle aus basischen Hydroxyden, z. B.:



$$KOH + HCl = KCl + HOH.$$

Die Auffassung der letzteren als Substitutionsproducte des Wassers wird dadurch bestärkt.

Unter den Verbindungen, welche an dem einen oder anderen obiger Kennzeichen als Substitutionsproducte des Wassers erkannt werden können,

$S(CH_3)(C_2H_5) + C_2H_5J$ anzusehen sind, in der That gewisse Verschiedenheiten zu zeigen. Dieselben könnten indessen auch erklärt werden, wenn man die Verbindungen als normale ansieht mit vierwerthigem Schwefel und wenn man annimmt, dass die Valenzen des Schwefelatoms nicht gleichwerthig sind. Wie weit eine solche Annahme gerechtfertigt ist, wird besonders zu erörtern sein (§. 346) und dabei ist auf die angeführten Beobachtungen zurückzukommen.

322. Fasst man nun die Resultate der vorangehenden Paragraphen zusammen, so ergiebt sich, dass die thatsächlichen Kennzeichen der Molecularverbindungen, die von einer vorausgängigen Bestimmung des chemischen Werthes der verbundenen Elementarbestandtheile unabhängig sind, nirgends die Grenze deutlich erkennen lassen, welche die Atomverkettungslehre ziehen muss, wenn man jedem Element ein constantes Maximum des chemischen Werthes zuschreibt. Man kann zwar viele Verbindungen ohne Bedenken der einen oder der anderen Classe zutheilen und man thut dies sehr häufig, wenn auch nur eines oder das andere der angeführten Unterscheidungsmerkmale erkennbar ist. Aber in vielen zweifelhaften Fällen gelingt es bisher nicht mit grösserer Wahrscheinlichkeit zu entscheiden, ob man eine normale oder eine Molecularverbindung vor sich habe. Die verschiedenen Kennzeichen widersprechen sich sogar häufig. Die Thatsachen lehren im Ganzen nur, dass eine grosse Classe von chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen existirt, in welchen man ohne Widerspruch einfachere selbständige Verbindungen mit wesentlich ungeänderten chemischen Eigenschaften als nähere Bestandtheile annehmen darf. Aber allem Anscheine nach sind die beiden Classen von Verbindungen, welche die Theorie zu trennen bestrebt ist, thatsächlich durch vielfache Uebergänge verbunden. Die Erkenntniss, wie gross das Maximum des chemischen Werthes in streitigen Fällen sei, wird durch diesen Umstand sehr erschwert, und die Lehre überhaupt, dass der chemische Werth der Elemente eine Constante sei, wird nicht gestützt.

323. Wir wenden uns nun zu den Versuchen, die Constitution anorganischer Verbindungen zu erforschen, d. h. diejenige Art der Atomverkettung aufzusuchen und in Formeln darzustellen, welche den chemischen Eigenschaften jener Verbindungen am besten entspricht. Dabei wird wiederholt auch die Frage in Betracht zu ziehen sein, mit wie viel Valenzen ein Atom sich an der Verkettung betheiligt. Denn wenn sich entscheiden lässt, welche Atome direct verbunden sind und welche durch Vermittelung dritter in einem Molecül festgehalten werden, so folgt von selbst, mit wie vielen anderen mindestens ein Atom direct verbunden sein kann.

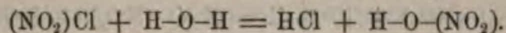
Die Constitution chemischer Verbindungen muss sich nach denselben Grundsätzen ermitteln lassen in der organischen wie in der anorganischen Chemie. In der That besteht unsere Kenntniss auf letzterem Gebiete wesentlich in einer mehr oder minder wohl begründeten Uebertragung der bei Kohlenstoffverbindungen gewonnenen Resultate auf die Verbindungen anderer Elemente.

324. Die wichtigste Annahme über die Constitution anorganischer Verbindungen behauptet, dass in sehr vielen dieser Verbindungen

durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom zwei gesonderte Theile der Molecüle, gewöhnlich von entgegengesetztem chemischen Charakter, zusammengehalten werden. Die Erkenntniss einer solchen mittelbaren Verbindung durch Sauerstoff an einzelnen Beispielen bildet den Ausgangspunkt für die Entwickelung der gesammten Atomverkettungslehre und war davon in den beiden vorhergehenden Capiteln mehrfach die Rede. Hier muss nur zusammenfassend erwähnt werden, woran man eine solche Bindungsweise in anorganischen Verbindungen erkennen kann.

Unmittelbar erkennt man die Verkettung durch Sauerstoff, wenn es möglich ist, das zweiwerthige Sauerstoffatom, welches die Verbindung herstellt, durch zwei einwerthige Atome zu ersetzen. Die beiden durch Sauerstoff vereinigten Bestandtheile werden dadurch getrennt erhalten, jeder mit dem substituirten einwerthigen Elemente verbunden. Man benutzt zu diesem Zwecke in der organischen Chemie sehr häufig die Eigenschaft des Phosphorpentachlorids Cl_2 gegen O auszutauschen, z. B. $(C_2H_3O)\text{–}O\text{–}H + PCl_5 = (C_2H_3O)Cl + ClH + PCl_3O$. Auf anorganische Verbindungen ist diese Reaction seltener anwendbar.

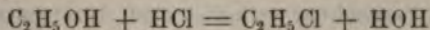
Durch Vermittelung von Sauerstoff sind ferner alle Verbindungen zusammengehalten, welche sich als Substitutionsproducte des Wassers auffassen lassen. Das Wasser ist die einfachste derartige Verbindung (§. 242) und man erkennt dieselbe Constitution daran, dass eine Verbindung aus Wasser entsteht durch Austausch von Wasserstoff gegen irgend welche andere Bestandtheile. Die Salpetersäure entsteht z. B. durch Umsetzung des Nitroxylchlorides mit Wasser nach der Gleichung:



$$(NO_2)Cl + H\text{–}O\text{–}H = HCl + H\text{–}O\text{–}(NO_2).$$

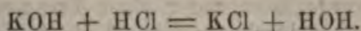
In deren Molecül wird daher H und (NO^2) durch O zusammengehalten. Das Kalihydrat entsteht durch Einwirkung von Kalium auf Wasser unter Wasserstoffentwickelung. Daher hat vermuthlich KOH dieselbe Constitution wie HOH. Wenigstens darf man annehmen, dass der aus dem Wasser stammende einwerthige Wasserstoff durch Vermittelung von Sauerstoff in dem Molecül festgehalten wird, selbst wenn dasselbe grösser sein sollte als die einfachste Formel KOH angiebt.

In vielen Substitutionsproducten des Wassers ist nur ein H vertreten. Diese Verbindungen enthalten noch den Rest des Wassermolecüls OH, das sogenannte Hydroxyl, welches ein einwerthiges Radical darstellt. Man erkennt derartige Verbindungen, die sogenannten Hydroxyde, daran, dass sie unter Umständen das Hydroxyl gegen einwerthige Elemente vertauschen können, z. B. gegen Chlor. Aus Alkohol entsteht, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, Chloräthyl und Wasser:



$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + HOH$$

und ganz analog entstehen die Chloride vieler Metalle aus basischen Hydroxyden, z. B.:



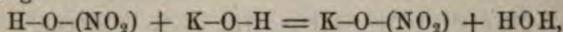
$$KOH + HCl = KCl + HOH.$$

Die Auffassung der letzteren als Substitutionsproducte des Wassers wird dadurch bestärkt.

Unter den Verbindungen, welche an dem einen oder anderen obiger Kennzeichen als Substitutionsproducte des Wassers erkannt werden können,

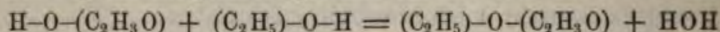
finden sich sehr viele Säuren. In deren Molecül ist ein Wasserstoffatom durch Sauerstoff mit einem Säureradical, d. h. mit einem aus vorwiegend negativen Elementen zusammengesetzten, meist Sauerstoff haltigen Bestandtheile verbunden. Jenes Wasserstoffatom, welches noch aus dem ursprünglichen Wassermolecül stammt, ist das für Säuren charakteristische, welches sich leicht gegen basische Metalle oder auch gegen Alkoholradicale austauschen lässt. Man verallgemeinert diese Erfahrung und nimmt an, dass in allen Sauerstoffsäuren der charakteristische Wasserstoff durch Sauerstoff mit dem Rest der Verbindung verkettet ist, wo nicht besondere Gründe dagegen sprechen. Da auch in den basischen Hydroxyden der Wasserstoff als Hydroxyl anzunehmen ist, so bleiben überhaupt nur sehr wenige anorganische Verbindungen übrig, welche Wasserstoff mit anderen Elementen als mit Sauerstoff direct verbunden enthalten.

Wenn beide Wasserstoffatome des Wassermolecüls durch andere Bestandtheile ersetzt sind, so entstehen Aether, Säureäther und Salze. In den organischen Verbindungen dieser Art kann man gewöhnlich die Sauerstoffbindung an den chemischen Eigenschaften direct erkennen oder aus dem Bildungsvorgange erschliessen, da die Moleculargewichte der betheiligten Stoffe in der Regel sicher bekannt sind. Bei den anorganischen Salzen ist man zur Beurtheilung des Bildungsvorganges auf die Reactionsgleichungen angewiesen, welche die einfachst möglichen Formeln enthalten und auf die Analogien, welche diese Formeln andeuten. Die Bildung des Kaliumnitrates aus Kaliumhydroxyd und Salpetersäure kann z. B. nach der Gleichung:



$$H{-}O{-}(NO_2) + K{-}O{-}H = K{-}O{-}(NO_2) + HOH,$$

der Bildung des Essigsäureäthyläthers aus der Säure und dem Alkohol:



$$H{-}O{-}(C_2H_3O) + (C_2H_5){-}O{-}H = (C_2H_5){-}O{-}(C_2H_3O) + HOH$$

an die Seite gestellt werden. Man nimmt in Folge dessen an, dass die in das Säuremolecül eingetretenen Bestandtheile K, resp. C_2H_5, wie vorher der Wasserstoff, welchen sie verdrängen, durch Sauerstoff mit dem Säureradical verbunden seien, obgleich man nur in dem letzteren Falle directe Beweise für diese Annahme beibringen kann.

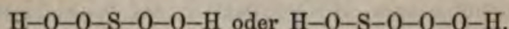
Diese Auffassung überträgt man auf alle salzartigen anorganischen Sauerstoffverbindungen. Man denkt sich in allen die Bestandtheile von mehr oder weniger deutlich entgegengesetztem Charakter durch Vermittelung von Sauerstoff indirect verbunden.

325. Die Annahme, dass der Wasserstoff in Säuren und Hydroxyden, und die basischen Elemente in den Salzen, durch Sauerstoff mit den übrigen Theilen der Verbindung verkettet sind, bestimmt die Constitution vollständig, wenn der vorhandene Sauerstoff gerade ausreicht, um die geforderte Verbindung herzustellen. Die Constitution des Magnesiumhydroxyds kann unter jener Voraussetzung nicht anders ausgedrückt werden, als durch die Formel H–O–Mg–O–H oder kürzer $Mg(OH)_2$; und die Constitution der Borsäure nicht anders als durch $B(OH)_3$ etc.

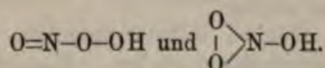
Ist mehr Sauerstoff in der Verbindung enthalten, so muss mindestens noch der chemische Werth aller verbundenen Elemente be-

kannt sein, um die Constitution ohne weitere Erfahrungen eindeutig bestimmen zu können. Die Metaborsäure, BO_2H, muss einmal OH enthalten, welches eine Valenz des dreiwerthigen Bors sättigt. Die beiden anderen Valenzen müssen durch das zweiwerthige O gesättigt sein. Die Constitutionsformel ist also O=B–OH und kann nicht anders sein, wenn keine freien Valenzen vorhanden sein sollen. Ebenso muss die Atomverkettung in dem Molecül des Natriumcarbonates durch $O=C\langle{}^{O-Na}_{O-Na}$, des Calciummetasilicates durch $O=Si\langle{}^{O}_{O}\rangle Ca$ dargestellt werden, wenn C und Si vierwerthig sind, — oder die Atomverkettuug des Kaliumnitrates durch ${}^{O}_{O}\rangle\!\!\rangle N-O-K$, der Orthophosphorsäure durch $O=P\langle{}^{OH}_{OH}_{OH}$, wenn N und P fünfwerthig angenommen werden. Die Constitution der Jodsäure, HJO_3, oder des Kaliumperchlorates, $KClO_4$, kann nur durch die Formeln H–O–O–O–J oder K–O–O–O–O–Cl ausgedrückt werden, wenn darin J und Cl wie H und K einwerthig sind.

Auch die Molecüle der Schwefelsäure, SO_4H_2, müssten aus einer langgestreckten Atomkette bestehen, wenn darin S zweiwerthig wäre. Es bliebe aber hier noch unentschieden, wo sich der Schwefel zwischen die Sauerstoffatome einschiebt:

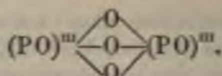


Will man den Stickstoff als dreiwerthig ansehen, so sind auch für die Salpetersäure noch zwei Constitutionsformeln ohne freie Valenzen möglich:

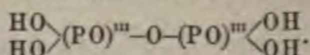


326. In diesen zuletzt angeführten Beispielen wird also durch die Annahme der Sauerstoffverbindung und durch den gegebenen chemischen Werth die Constitution nicht völlig bestimmt, und dazu kommt noch, dass über den chemischen Werth selbst Zweifel bestehen. Fasst man aber in solchen Fällen die Bestandtheile, deren Verkettung nicht sicher steht, als Radicale zusammen, z. B. (SO_2) oder (NO_2), so können noch manche weitergehende Folgerungen aus jener Annahme gemacht werden. Derartige sauerstoffhaltige Radicale functioniren gewöhnlich als negative Bestandtheile; man findet dieselben jedoch in anorganischen Verbindungen auch an Stelle der basischen Metalle, z. B. Vanadyl (VO) oder Uranyl (UrO). Den chemischen Werth solcher Radicale kann man erkennen an der Anzahl von Hydroxylgruppen, die sie in ihren Hydroxyden binden.

Man weiss, dass durch Vermittelung von Sauerstoff zwei einwerthige Säureradicale zusammengehalten werden können, z. B. das Radical $(C_2H_3O)'$ in dem sogenannten Essigsäureanhydrid, $(C_2H_3O)-O-(C_2H_3O)$, oder $(NO_2)'$ in dem Anhydrid der Salpetersäure, $(NO_2)-O-(NO_2)$ (§. 135). In dem Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, kann man sich nun zwei dreiwerthige Radicale $(PO)'''$, wie sie in PO_4H_3 angenommen werden, durch drei Sauerstoffatome dreifach verbunden denken:

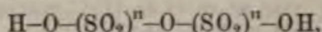


In diesem Falle würde jedoch eine solche Bindung schon hinreichen, um das Molecül zusammenzuhalten; die übrigen Valenzen können alsdann noch OH binden, so dass eine vierbasische Säure entsteht, deren Constitution durch die Formel dargestellt wird:



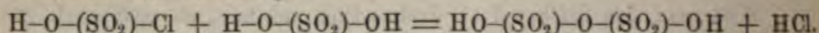
Das ist die Zusammensetzung der Pyrophosphorsäure, $H_2P_2O_7$, deren Constitution man sich in der That wie angegeben vorstellt.

Ebenso können auch zwei zweiwerthige Radicale $(SO_2)''$, welche in dem Schwefelsäureanhydrid, SO_3 oder $(SO_2)''O$, durch ein O gesättigt sind, durch O vereinigt und weiter durch zwei OH völlig gesättigt werden. Es entsteht so die Formel:



welche der Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, entspricht.

Die Bildung solcher Säuren ist wohl verträglich mit der angenommenen Constitution. Die Pyroschwefelsäure z. B. entsteht u. a., wenn man zuerst in der Schwefelsäure ein OH durch Cl ersetzt, und dann die so gebildete Chlorsulfonsäure, $H-O-(SO_2)-Cl$, auf Schwefelsäure einwirken lässt, nach der Gleichung:



Man kann sich vorstellen, dass dabei Cl gegen die einwerthige Gruppe $(SO_2)-OH$ ausgetauscht worden.

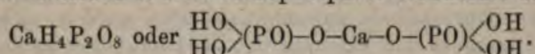
Auf dieselbe Art können selbstverständlich auch mehr als zwei Säureradicale zusammengehalten werden. Man darf vermuthen, dass viele Salze, z. B. manche saure Silicate, ähnlich constituirt sind.

327. Wird der Wasserstoff der Säuren durch mehrwerthige Metalle vertreten, so können dadurch auch mehrere Säureradicale in einem Molecül festgehalten werden. Die Molecularformel des Baryumacetates z. B. muss mindestens $(C_2H_3O)-O-Ba-O-(C_2H_3O)$ sein und diese Formel wird dadurch bestätigt, dass man ein Salz darstellen kann von der Zusammensetzung $(C_2H_3O)-O-Ba-O-(NO_2)$, in welchem einmal das Radical der Essigsäure durch das Radical der Salpetersäure ersetzt ist.

Denkt man sich, dass ein mehrwerthiges Metallatom nur ein H in einer Säure ersetzt, so können die übrigen Valenzen durch Hydroxyl gesättigt sein und es entstehen Formeln, welche die muthmaassliche Constitution vieler basischer Salze darstellen, z. B. des einfach basischen Bleinitrats: $HO-Pb-O-(NO_2)$.

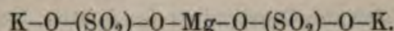
Sind die in Betracht kommenden Säureradicale ebenfalls mehrwerthig, so wird im Allgemeinen die Constitution noch verwickelter. Das Calciumsulfat kann zwar einfach durch die Formel $Ca{<}^{O}_{O}{>}(SO_2)''$ dargestellt werden, aber bei der dreibasischen Phosphorsäure reicht ein zweiwerthiges Calciumatom nicht aus, um allen Wasserstoff zu ersetzen. Es entsteht durch

dessen Eintritt ein saures Salz, z. B. das einfach saure Calcium-Orthophosphat, $Ca<^{O}_{O}>(PO)'''OH$, analog dem sauren Natriumsulfat: $Na–O–(SO_2)''–OH$. Das normale Calciumphosphat hat mindestens die Formel $Ca_3(PO_4)_2$, oder aufgelöst etwa $Ca<^{O}_{O}>(PO)'''–O–Ca–O–(PO)<^{O}_{O}>Ca$. Zwei Radicale (PO) sind durch ein Ca (und Sauerstoff) verbunden. Entsprechend muss man sich die mehrfach sauren Orthophosphate constituirt denken, z. B.:



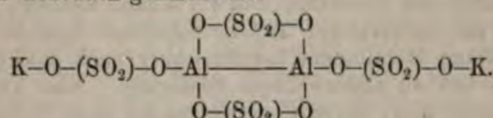
$$CaH_4P_2O_8 \text{ oder } {}^{HO}_{HO}>(PO)–O–Ca–O–(PO)<^{OH}_{OH}.$$

Vermuthlich ist auch der Zusammenhang vieler Doppelsulfate ähnlich zu erklären, das Kaliummagnesiumsulfat und die damit isomorphen Doppelsalze z. B. nach dem Schema:



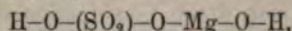
$$K–O–(SO_2)–O–Mg–O–(SO_2)–O–K.$$

Die Constitution der Alaune könnte durch folgendes Schema dargestellt werden, in welchem von der Mehrwerthigkeit des Aluminiums entsprechender Gebrauch gemacht ist:



Diese Formeln haben selbstverständlich nur Bedeutung, wenn die fraglichen Doppelsalze nicht als Molecularverbindungen angesehen werden.

Auch einen Theil des Krystallwassers mancher Sulfate kann man sich unter denselben Voraussetzungen durch Atomverkettung festgehalten denken. Wenn z. B. das Molecül des wasserfreien Magnesiumsulfates die Constitution hat, welche durch die Formel $Mg<^{O}_{O}>(SO)_2$ dargestellt wird, so könnte dasselbe durch Lösung der ringförmigen Bindung noch die Bestandtheile des Wassers aufnehmen. Es entstände dadurch eine Verbindung $MgSO_4 + H_2O$ mit der Constitutionsformel:

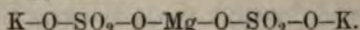


$$H–O–(SO_2)–O–Mg–O–H,$$

d. h. ein Salz, welches basisch und sauer zugleich ist. Bei dem Magnesiumsulfat und anderen Sulfaten zweiwerthig wirkender Metalle, welche mit sieben Molecülen Wasser gleichgestaltig krystallisiren, hat man in der That Veranlassung, eines dieser Wassermolecüle anders gebunden anzunehmen als die übrigen, da es hartnäckiger festgehalten wird. Man hat dasselbe als Halhydratwasser bezeichnet.

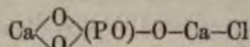
Dieselben Sulfate bilden mit den Alkalisulfaten isomorphe Doppelsalze, die noch sechs Molecüle Krystallwasser enthalten. Die Vergleichung der Formeln dieser Doppelsalze mit den einfachen Sulfaten, z. B. $MgSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$ mit $MgSO_4 + 7H_2O$, lehrt, dass man die Doppelsulfate entstanden denken kann durch Austausch von einem Molecül Krystallwasser gegen das Alkalisulfat. Auch aus diesem Grunde hat man eines der sieben Krystallwassermolecüle von den übrigen abgesondert. Nimmt man an, dass das Halhydratwasser in der Weise gebunden sei, wie die obige Constitutionsformel angiebt, so ist zugleich die

Bildung der Doppelsalze durch einfachen Austausch erklärlich. An Stelle des Wasserstoffs tritt einerseits K, andererseits –O–(SO_2)–O–K aus dem Kaliumsulfat, K–O–(SO_2)–O–K, und es entsteht die schon angegebene Constitutionsformel des Doppelsalzes:



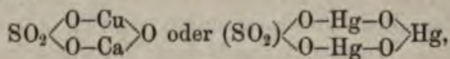
K–O–SO_2–O–Mg–O–SO_2–O–K.

Man kennt ferner Verbindungen, in welchen sämmtliche Wasserstoffatome der Säure durch mehrwerthige Metallatome ersetzt sind, wodurch mehrere Säureradicale zusammengehalten werden, während gleichzeitig ein Ueberschuss der Valenzen der Metallatome in anderer Weise gesättigt erscheint, z. B. durch Chlor, wie in der Formel:

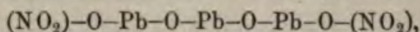


(ähnlich stellt man sich die Constitution des Apatits, $Ca_5(PO_4)_3Fl$, vor) — oder durch OH, wie wahrscheinlich in vielen complicirteren basischen Salzen, z. B. in dem Malachit, (HO)–Cu–O–(CO)–O–Cu–(OH).

Basische Salze können ferner noch dadurch entstehen, dass zwei Metallatome durch ein Sauerstoffatom verbunden werden, wie man auch in den Oxyden der einwerthigen Metalle annehmen muss, z. B. Ag–O–Ag. Zwei mehrwerthige Metallatome behalten aber nach solcher Verbindung noch Valenzen frei zu anderweitiger Sättigung. Man kennt besonders manche Oxychlorüre, deren Constitution auf diese Weise zu erklären ist, z. B. Cl–Pb–O–Pb–Cl. Vermuthlich besteht ein ähnlicher Zusammenhang in gewissen basischen Sulfaten, wie sie das Kupfer oder das Quecksilber bilden, z. B.:

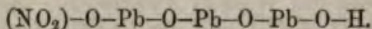


oder auch in den basischen Nitraten des Bleies, z. B.:



(NO_2)–O–Pb–O–Pb–O–Pb–O–(NO_2),

oder



(NO_2)–O–Pb–O–Pb–O–Pb–O–H.

Es ist klar, dass man durch Combination der verschiedenen möglichen Bindungsarten vermittelst Sauerstoff die mannigfaltigsten Constitutionsformeln herstellen kann und es genügt des Weiteren zu sagen, dass man für alle bekannten salzartigen Verbindungen, auch für die complicirtesten, angeben kann, wie darin der Zusammenhang der Atome und Radicale durch den Sauerstoff vermittelt sein könnte. Freilich erscheint öfter die Verkettung auf mehrfache Art möglich, ohne dass man thatsächlich zu Gunsten der einen oder der anderen Art sich entscheiden könnte. Man muss überdies im Auge behalten, dass in den meisten Fällen die Molecularformeln dieser Verbindungen nicht sicher bekannt sind, sondern statt derselben nur die einfachsten Formeln, welche die Atomgewichte gestatten. Man kann daher im einzelnen Falle nur selten den Anspruch erheben, die Constitution eindeutig erkannt zu haben. Der Werth der dargelegten Betrachtungen liegt vielmehr darin, dass sie zeigen, wie sich die Gesammtheit aller salzartigen Verbindungen, deren die anorganische Chemie so ungeheuer zahlreiche kennt, mit Hülfe der Atomverkettungslehre unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt bringen lässt.

328. Die salzartigen Verbindungen, zu denen auch die Hydroxyde zu zählen sind, stehen zu den einfachen Oxyden in nächster Beziehung (§. 209). Diese Beziehung kann jetzt unter einen sehr allgemeinen Ausdruck gebracht werden. Die Zusammensetzung aller salzbildenden Oxyde lässt sich, bezogen auf zwei Atomgewichte des betreffenden Elementes, durch die allgemeine Formel $X_2 O_v$ darstellen. Hydroxyde von der gleichen Oxydationsstufe entstehen aus den Oxyden, wenn an Stelle von je einem O zweimal OH tritt. Das Molecül der Verbindung nimmt dabei im Ganzen jedesmal die Bestandtheile von einem oder mehreren Molecülen Wasser auf. Die empirische Formel aller möglichen Hydroxyde, die einem bestimmten Oxyde entsprechen, erhält man demnach, indem man ein- oder mehrmal H_2O zu der Formel des Oxydes oder einem Vielfachen derselben hinzuaddirt. Sie ist $r X_2 O_v + n H_2 O = H_{2n} X_{2r} O_{rv+n}$ oder einfacher $= H_n X_r O_m$, worin $m = \frac{rv + n}{2}$ sein muss. Diese Umwandlung der Formeln entspricht vollkommen der häufig beobachteten Bildung von Hydroxyden aus Oxyden und Wasser.

Aus den Hydroxyden entstehen eigentliche Salze, indem der Wasserstoff des Hydroxyls durch basische Metalle oder Säureradicale ersetzt wird. Die allgemeine Formel $H_n X_r O_m$ stellt daher auch alle möglichen Salze dar, die sich von dem Oxyde $X_2 O_v$ ableiten lassen, wenn man sich den Wasserstoff ganz oder theilweise durch andere Bestandtheile ersetzt denkt.

Umgekehrt folgt nach derselben Betrachtung aus der Formel eines vorliegenden Salzes $H_n X_r O_m$ (worin H ganz oder theilweise durch andere Bestandtheile ersetzt sein kann), dass die Zusammensetzung des zugehörigen Oxydes von gleicher Oxydationsstufe $X_2 O_v$ sein muss, wenn $v = \frac{2m - n}{r}$ ist. Es wurde schon früher bemerkt, dass die Oxyde, welche diesen abgeleiteten Formeln entsprechen, nicht immer bekannt sind, dass man dieselben aber dennoch als ein Maass für die Verbindungsfähigkeit der Elemente gegen Sauerstoff benutzen darf (§. 209). Die Berechtigung dazu liegt jetzt klar zu Tage. Die abgeleitete Oxydformel entsteht, wenn man sich die Sauerstoffatome, welche in einer salzartigen Verbindung den Zusammenhalt der basischen mit den sauren Bestandtheilen vermitteln, herausgenommen und die dadurch getrennten Bestandtheile jeden für sich mit Sauerstoff gesättigt denkt. Die Zahl v giebt an, wie viele Sauerstoffatome alsdann zur vollständigen Sättigung nöthig sind, einschliesslich derjenigen, welche schon in dem Salze mit dem betreffenden Elemente zu einem Radicale verbunden waren, bezogen auf zwei Atome des Elementes; sie bezeichnet also in der That die Verbindungsfähigkeit dieses Elementes gegen Sauerstoff (vergl. §. 333).

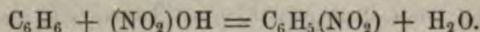
329. Es muss nun weiter gefragt werden, welches die Constitution der sauerstoffhaltigen Radicale sei, die bisher unbestimmt gelassen wurde. Diese Frage ist von grösstem theoretischen Interesse, weil mit ihrer Beantwortung zugleich über den chemischen Werth der säurebildenden Elemente in jenen Radicalen Aufklärung gewonnen werden muss. An den wichtigsten Beispielen möge in Folgendem gezeigt werden, wie man die Constitution jener Radicale zu erkennen gesucht und was man dabei erreicht hat.

Wie gezeigt wurde (§. 325), ist die Constitution der *Sauerstoffsäuren* nur dann unbestimmt, wenn über den chemischen Werth des säurebildenden Elementes Zweifel herrschen oder wenn mehrere Sauerstoffatome auf verschiedene Art gebunden sein können. Es handelt sich dann zunächst darum, zu entscheiden, ob *die Hydroxyle direct mit dem säurebildenden Elemente zusammenhängen*, oder etwa *durch Vermittelung noch eines Sauerstoffatomes.*

Die Constitution der Phosphorsäure muss durch $O{=}P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ ausgedrückt werden, wenn darin fünfwerthig wirkender Phosphor enthalten ist. Wirkt aber P nur dreiwerthig, so muss ein OH durch Vermittelung eines O an P gebunden sein: $P\begin{cases}O-OH\\OH\\OH\end{cases}$. Man hält die letztere Formel für unwahrscheinlich, weil $PO(OH)_3$ durch Einwirkung von Wasser aus dem Oxychlorid $POCl_3$ entsteht. Das Oxychlorid bildet sich nämlich aus PCl_5 durch Austausch von O gegen Cl_2 bei sehr vielen Reactionen. Wenn aber PCl_5 nicht eine Molecularverbindung ist, so sind darin alle Cl direct an P gebunden und demnach gilt dasselbe vermuthlich für die drei Cl in $POCl_3$ und folglich auch für die drei OH, welche in $PO(OH)_3$ an Stelle von Cl_3 stehen.

In dem Molecül der Salpetersäure, NO_3H, muss OH an N gebunden sein, wenn N fünfwerthig wirkt; bei dreiwerthigem Stickstoff wäre aber auch indirecte Bindung möglich, wie die in §. 352 gegebenen Formeln lehren. Welche Art der Bindung wirklich besteht, darüber geben folgende Thatsachen einige Aufklärung.

Man kann das Radical der Salpetersäure, (NO_2), in sehr viele organische Verbindungen einführen, indem man NO_3H (bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, die wasserentziehend wirkt) auf die betreffende Verbindung wirken lässt, z. B.:



$$C_6H_6 + (NO_2)OH = C_6H_5(NO_2) + H_2O.$$

Es wird dem Anscheine nach (NO_2) gegen H oder C_6H_5 gegen OH ausgetauscht.

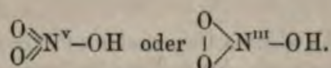
Nun kann durch Reductionsmittel Sauerstoff aus diesen sogenannten *Nitroverbindungen* herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt werden. Es verwandelt sich dadurch NO_2 in NH_2 und es entstehen *Amide*, z. B. aus Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$, das Phenylamin oder Anilin, $C_6H_5(NH_2)$.

In den Amiden aber muss man sich den Stickstoff *direct*, nicht durch Vermittelung von Sauerstoff, mit dem kohlenstoffhaltigen Radicale verbunden denken, und daraus schliesst man, dass dieselbe Bindung in den Nitroverbindungen besteht, aus welchen die Amide entstanden sind.

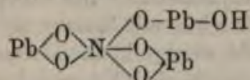
Dieser Schluss wird bestätigt durch die Existenz von Verbindungen, in welchen Stickstoff durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden ist, und welche mit den Nitroverbindungen bei sonst gleicher Zusammensetzung *isomer* sind. Dieselben werden als *Aether der salpetrigen Säure* aufgefasst. Dargestellt sind z. B. die beiden isomeren Aethylverbindungen: Das *Nitroäthan*, $C_2H_5(NO_2)$, welches bei 114° siedet und sich zu Aethylamin, $C_2H_5(NH_2)$, reduciren lässt, und der

Aethyläther der salpetrigen Säure, C_2H_5–O–(NO), welcher schon bei 16,4° siedet und durch Reductionsmittel in Alkohol, Ammoniak und Wasser gespalten wird, wie man erwarten muss, wenn der Stickstoff nicht direct an Kohlenstoff gebunden war.

Nach der oben angeführten Bildungsweise ist aber in den Nitroverbindungen das kohlenstoffhaltige Radical an Stelle des Hydroxyls der Salpetersäure getreten. In der Salpetersäure ist daher auch das Hydroxyl durch eine Valenz des Stickstoffs an das Radical NO_2 gebunden anzunehmen. Die Constitution der Salpetersäure muss also, je nach dem chemischen Werthe des Stickstoffs, durch eine der beiden Formeln dargestellt werden:

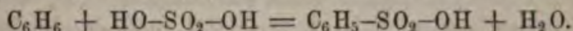


Man hält gewöhnlich die erstere Formel für die wahrscheinlichere. Danach sollte man erwarten, dass ein Hydrat $N(OH)_5$ oder daraus abgeleitete Verbindungen existiren, wie man ja auch von C und Si Verbindungen kennt, in welchen jede Valenz der Atome dieser Elemente ein anderes Sauerstoffatom bindet, z. B. $Si(OC_2H_5)_4$, Aethylorthosilicat. Es sind auch wirklich Verbindungen bekannt, welche von jenem Hydrate sich ableiten lassen, z. B. das schon erwähnte sogenannte basische Bleinitrat, HPb_3NO_6, dessen Constitution durch die Formel:



ausgedrückt werden könnte. Dasselbe Salz lässt sich aber auch anders auffassen (§. 327), weil Pb ein mehrwerthiges Element ist[1]). Man kann deshalb nicht mit Sicherheit schliessen, dass der Stickstoff in der Salpetersäure fünfwerthig wirkt.

330. Sehr bemerkenswerthe Resultate haben die Untersuchungen über das Radical der Schwefelsäure, $(SO_2)''$, ergeben. Man kann dieses zweiwerthige Radical, verbunden mit einem OH, für Wasserstoff in organische Verbindungen substituiren, wie das Radical der Salpetersäure. Es entstehen dadurch die sogenannten Sulfosäuren. Die Benzolkohlenwasserstoffe setzen sich unmittelbar mit Schwefelsäure um; das Benzol z. B. giebt Phenylsulfosäure nach der Gleichung:

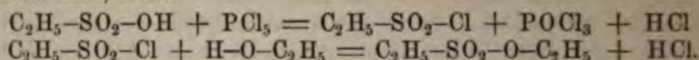


$$C_6H_6 + HO{-}SO_2{-}OH = C_6H_5{-}SO_2{-}OH + H_2O.$$

Die entsprechenden Verbindungen aus anderen Kohlenwasserstoffen sind gleichfalls bekannt, z. B. C_2H_5–SO_2–OH; sie entstehen zwar meist auf weniger directem Wege, aber sie zeigen sonst genau dieselben chemischen Eigenschaften. Dahin gehört vor Allem, dass der Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoff und dem Radical SO_2 eine sehr feste ist, und dass die Verbindungen sich wie Säuren verhalten. Der Wasserstoff des

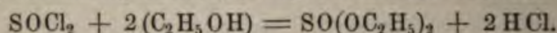
[1]) Auch das in §. 327 erwähnte basische Quecksilbersulfat könnte anders constituirt sein als angegeben, nämlich SO_6Hg_3, abgeleitet von $S(OH)_6$, der Orthosäure des sechswerthigen Schwefels.

Hydroxyls kann noch, wie in der Schwefelsäure, gegen Metalle oder Alkoholradicale ausgetauscht werden. Durch Einwirkung von PCl_5 wird OH durch Cl ersetzt und aus den entstehenden Chloriden bilden sich wieder die Säuren oder Aether, wenn man sie auf Wasser oder Alkohole einwirken lässt, z. B.:



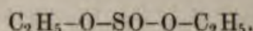
$$C_2H_5{-}SO_2{-}OH + PCl_5 = C_2H_5{-}SO_2{-}Cl + POCl_3 + HCl$$
$$C_2H_5{-}SO_2{-}Cl + H{-}O{-}C_2H_5 = C_2H_5{-}SO_2{-}O{-}C_2H_5 + HCl.$$

Mit dem Aethyläther der Aethylsulfosäure, welcher sich nach letzterer Gleichung bildet, ist nun eine andere Verbindung isomer, welche durch Einwirkung von Thionylchlorid, $SOCl_2$, auf Alkohol entsteht:



$$SOCl_2 + 2(C_2H_5OH) = SO(OC_2H_5)_2 + 2HCl.$$

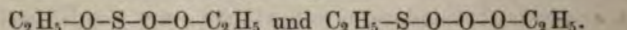
Diese Verbindung verhält sich im Gegensatze zu dem Aether der Sulfosäure, wie wenn die Alkoholradicale durch Vermittelung von O an das Radical SO gebunden wären:



$$C_2H_5{-}O{-}SO{-}O{-}C_2H_5.$$

Mit PCl_5 entsteht daraus erst $C_2H_5{-}O{-}SO{-}Cl$, welches isomer ist mit dem Chlorid der Sulfosäure $C_2H_5{-}SO_2{-}Cl$, und danach wieder $SOCl_2$. Mit Kalilauge vorsichtig in der Kälte behandelt, entsteht $C_2H_5{-}O{-}SO{-}O{-}K$, welches verschieden ist von dem gleich zusammengesetzten Salze der Aethylsulfosäure, $C_2H_5{-}SO_2{-}O{-}K$, und bei gelindem Erwärmen schon bildet sich Alkohol und Kaliumsulfit; die entsprechende Zersetzung in Alkohol und SO_2 geht sogar schon mit Wasser vor sich, während die Sulfosäuren mit Kalilauge gekocht werden können, ohne Zersetzung zu erleiden.

Diese bedeutenden thatsächlichen Verschiedenheiten der beiden gleich zusammengesetzten Aethylverbindungen (welche sich bei den analogen Verbindungen anderer Alkoholradicale in gleicher Weise wiederholen) lassen sich nun theoretisch dadurch erklären, dass man in der einen, welche leicht wieder Alkohol giebt, beide Aethyle durch Sauerstoff an das Radical SO gekettet denkt, in der anderen beständigeren aber ein Aethyl direct mit dem Schwefel verbunden annimmt. Wenn der Schwefel zweiwerthig ist, so sind gerade zwei Constitutionsformeln für die Zusammensetzung $SO_3(C_2H_5)_2$ möglich:

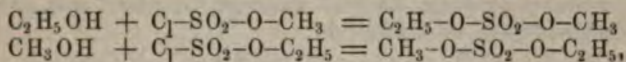


$$C_2H_5{-}O{-}S{-}O{-}O{-}C_2H_5 \text{ und } C_2H_5{-}S{-}O{-}O{-}O{-}C_2H_5.$$

Die erstere Formel entspricht den Eigenschaften derjenigen Verbindung, welche aus $SOCl_2$ sich ableitet, und die zweite dem Sulfosäureäther. Die Constitution der Aethylsulfosäure selbst wäre danach: $C_2H_5{-}S{-}O{-}O{-}OH$; oder der Phenylsulfosäure: $C_6H_5{-}S{-}O{-}O{-}OH$, und da die letztere aus SO_4H_2 entsteht durch Austausch von OH gegen C_6H_5, so würde durch die Formel $HO{-}S{-}O{-}O{-}OH$ die Constitution der Schwefelsäure dargestellt werden. Ein OH wäre darin direct an Schwefel gebunden, das andere aber durch Vermittelung einer Kette von zwei Sauerstoffatomen.

Man sollte nun aber erwarten, dass dieser Unterschied in der Bindung der beiden Hydroxyle beträchtlich genug wäre, um Isomerien hervorzubringen, wenn in der Schwefelsäure beide H durch verschiedenartige Bestandtheile ersetzt sind. Man kann aber durch folgende Beobachtungen direct nachweisen, dass solche Isomerie nicht besteht. In dem Molecül der

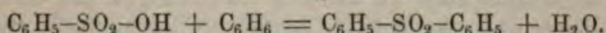
ichwefelsäure lässt sich ein OH vermittelst PCl_5 durch Cl ersetzen. Die enttehende Chlorsulfonsäure, $Cl{-}SO_2{-}OH$, bildet Aether, z. B. $Cl{-}SO_2{-}OC_2H_5$ der $Cl{-}SO_2{-}O{-}CH_3$. Diese Aether wirken wie die Säure selbst auf Vasser, wodurch wieder OH an Stelle von Cl tritt und saure Aether der ichwefelsäure entstehen, und ähnlich auf Alkohole, wodurch sich neurale Aether bilden. Lässt man nun den Chlorsulfonsäuremethyl-ther auf Aethylalkohol und umgekehrt den Chlorsulfonsäureäthyl-ther auf Methylalkohol wirken, so bilden sich nach den Gleichungen:



$$C_2H_5OH + Cl{-}SO_2{-}O{-}CH_3 = C_2H_5{-}O{-}SO_2{-}O{-}CH_3$$
$$CH_3OH + Cl{-}SO_2{-}O{-}C_2H_5 = CH_3{-}O{-}SO_2{-}O{-}C_2H_5,$$

wei gleich zusammengesetzte Aether, die in ihren Eigenschaften dentisch sind, obgleich Aethyl und Methyl nicht in demselben Hydroxyl ür H substituirt wurden. Man muss daher annehmen, dass beide OH in ler Schwefelsäure gleich gebunden sind.

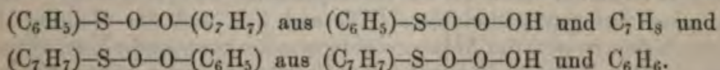
Dieses wichtige Ergebniss kann noch durch andere Beobachtungen vahrscheinlicher gemacht werden. Dieselbe Reaction, durch welche Sulfoäuren aus Schwefelsäure und Benzolkohlenwasserstoffen entstehen, lässt ich an ersteren nochmals wiederholen, wodurch auch das zweite Hydroxyl egen einen Kohlenwasserstoffrest ausgetauscht wird, z. B.:



$$C_6H_5{-}SO_2{-}OH + C_6H_6 = C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5 + H_2O.$$

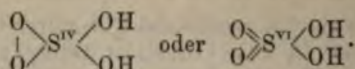
Die entstehenden Verbindungen werden Sulfone genannt. Man ann nun zwei Sulfone von der Zusammensetzung $SO_2(C_6H_5)(C_7H_7)$ eralten, indem man einmal Benzolsulfosäure auf Toluol, C_7H_8, und das ndere Mal Toluolsulfosäure, $C_7H_7{-}SO_2{-}OH$, auf Benzol einwirken lässt.)iese beiden Verbindungen sollten verschiedene Eigenschaften zeigen, wenn lie beiden OH der Schwefelsäure, an deren Stelle die Kohlenwasserstoffeste C_6H_5 und C_7H_7 getreten sind, verschieden gebunden wären. Beide ind aber identisch, die Kohlenwasserstoffreste wie die vertretenen OH ind daher gleichartig gebunden.

Die vorerwähnten Thatsachen finden nun keinen entsprechenden Auslruck in der Formel $HO{-}S{-}O{-}O{-}OH$, welche nach Obigem die Constiution der Schwefelsäure darstellen sollte, wenn darin der Schwefel zweiverthig wäre. Diese Formel erklärt wohl, dass neben dem Aethyläther ler Aethylsulfosäure noch eine isomere Verbindung existirt, wie oben geeigt wurde; aber für die zuletzt besprochenen Derivate der Schwefeläure würden sich daraus, je nach der Darstellung, verschiedene Formeln bleiten, während diese Derivate stets mit gleichen Eigenschaften erhalten verden. Man hätte für die beiden identischen Sulfone die Formeln:



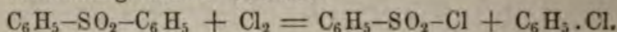
$$(C_6H_5){-}S{-}O{-}O{-}(C_7H_7) \text{ aus } (C_6H_5){-}S{-}O{-}O{-}OH \text{ und } C_7H_8 \text{ und}$$
$$(C_7H_7){-}S{-}O{-}O{-}(C_6H_5) \text{ aus } (C_7H_7){-}S{-}O{-}O{-}OH \text{ und } C_6H_6.$$

Die Eigenschaft, welche das Radical der Schwefelsäure, SO_2, nach den esprochenen Thatsachen zeigt, zwei Hydroxyle oder irgend zwei andere Bestandtheile gleichartig zu binden, kann durch eine Constitutionsormel nur ausgedrückt werden, wenn man sich den Schwefel mehr als weiwerthig denkt. Die Schwefelsäure muss vier- oder sechsverthigen Schwefel enthalten und ihre Constitution muss durch eine ler Formeln dargestellt werden:



In diesen Formeln erscheinen in der That beide OH **gleichartig gebunden** und zwar **an Schwefel**.

Mit dieser Auffassung der Schwefelsäure und ihrer Derivate stimmen andere Thatsachen wohl überein. Es sei z. B. angeführt, dass durch Einwirkung von PCl_5 auf die Sulfone nicht O gegen Cl_2 ausgetauscht wird, wie bei Sauerstoffverkettung. Es wird vielmehr Cl_2 addirt und dabei zerfällt die Verbindung in zwei Chloride:



$$C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5 + Cl_2 = C_6H_5{-}SO_2{-}Cl + C_6H_5.Cl.$$

Die Sulfone und auch die Sulfosäuren entstehen ferner aus entsprechenden Schwefelverbindungen, welche keinen Sauerstoff enthalten, durch Oxydation (vermittelst Salpetersäure), z. B. Aethylsulfosäure, $C_2H_5-SO_2-OH$, aus Aethylsulfhydrat, C_2H_5–S–H. Nun ist in den Schwefelverbindungen jedenfalls C_2H_5 mit zweiwerthig wirkendem Schwefel direct verbunden und darum besteht dieselbe Bindung vermuthlich auch in der Sulfosäure, welche aus dem Aethylsulfhydrat entsteht, indem sich der Schwefel mit Sauerstoff vollständiger sättigt.

Man beobachtet auch an anderen Verbindungen des zweiwerthig wirkenden Schwefels, dass dieselben leicht neue Bestandtheile aufnehmen und Verbindungen bilden können, in welchen der Schwefel höchst wahrscheinlich vierwerthig wirkt. Das Schwefeläthyl vereinigt sich z. B. mit Br_2 zu $S(C_2H_5)_2Br_2$, oder mit JC_2H_5 zu $S(C_2H_5)_3J$ und aus letzterem entsteht $S(C_2H_5)_3OH$, welches kaum mehr als Molecularverbindung betrachtet werden kann (§. 319).

Alle die betrachteten Thatsachen zusammengenommen lassen es wohl kaum zweifelhaft erscheinen, dass Schwefel in der Schwefelsäure mindestens vierwerthig ist. Die Gründe, welche dazu veranlassen, sogleich noch einen Schritt weiter zu gehen und die Constitution der Schwefelsäure mit sechswerthigem Schwefel durch die Formel $\overset{O}{\underset{O}{\gg}}S^{VI}\langle^{OH}_{OH}$ auszudrücken, werden alsbald (§. 337) zu erwähnen sein.

331. Der Schwefel muss als **zweiwerthig** betrachtet werden in dem Schwefelwasserstoff und in allen Substitutionsproducten desselben, in allen Schwefelmetallen, welche Oxyden entsprechen, überhaupt in allen den zahlreichen Verbindungen, in welchen der Schwefel die Functionen des zweiwerthigen Sauerstoffs übernommen hat. Die wenigsten dieser Verbindungen verhalten sich, als ob sie ungesättigt seien. Nur die leicht zersetzlichen Halogenverbindungen SCl_4 und SJ_6 und die Stellung des Schwefels in dem System der Atomgewichtsperioden konnten die Vermuthung wecken (§. 307), dass das Element unter Umständen einen höheren Werth äussern könne, was jetzt durch die Untersuchung der Constitution der Schwefelsäure bestätigt worden ist. Die Ansicht, dass die Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen uns das Maximum der Valenz angebe, wird durch diese Erfahrung schwer erschüttert und die Gründe, welche auch bei anderen Elementen auf höhere Werthe hinweisen, gewinnen an Bedeutung. Die Aufmerksamkeit richtet sich vor Allem auf **die Verbindungen des Jods**.

Chlor, Brom und Jod sind zweifellos in äusserst zahlreichen Verbindungen gleichwerthig mit Wasserstoff, der selbst unbestritten einwerthig ist. Nur die Verbindungen JCl_3 oder JFl_5 würden einen grösseren Werth ergeben, wenn sie nicht als Molecularverbindungen angesehen werden könnten. Auch die Zusammensetzung der Oxyde und Hydroxyde der Halogene ordnet sich in der Regel den Gesetzen der Atomverkettungslehre unter, wenn man die Halogene als einwerthig betrachtet, z. B. die in isolirtem Zustande bekannten Verbindungen Cl_2O, Cl_2O_3, Cl_2O_4, $HClO_4$, J_2O_5, ebenso die meisten Alkalisalze, welche von derartigen Oxyden sich ableiten: $KClO$, $KClO_3$, $KBrO$, $KBrO_3$, KJO_3, KJO_4 etc. Es sind darin nicht mehr einwerthige Bestandtheile enthalten als zulässig.

Dasselbe würde nun auch von der krystallisirten Perjodsäure gelten, wenn man darin Krystallwasser annehmen dürfte: $HJO_4 + 2H_2O$. Allein die Zusammensetzung der Salze, welche sich von der Perjodsäure ableiten lassen, sprechen ganz entschieden dafür, dass das Wasser in das Molecül der Säure hineingehört und dass die Säure mehrbasisch ist. Man kennt wohl wasserfreie Salze, die sich von der Säure HJO_4 ableiten, z. B. $AgJO_4$, KJO_4. Aber man kennt auch andere Salze, welche einer dreibasischen Säure H_3JO_5 entsprechen, z. B. Ag_3JO_5, $Pb(JO_5)_2$ und noch andere, welche mit der krystallisirten freien Säure H_5JO_6 correspondiren, wenn man dieselbe als fünfbasisch betrachtet, z. B. Li_5JO_6, Ag_5JO_6, $Ba_5(JO_6)_2$, oder auch saure Salze, NaH_4JO_6, $Ag_2H_3JO_6$ etc. Die letzteren Salze könnten etwa als Molecularverbindungen von einfachen Salzen der Säure HJO_4 mit den betreffenden Oxyden aufgefasst werden; allein derartige Verbindungen wären fast ohne Analogien. Die Constitution aller Perjodate erklärt sich dagegen vollständig befriedigend, wenn man darin ein fünfwerthiges Radical $(JO)^{V}$ annimmt. Man findet dann genau dieselben Verhältnisse wieder, die bei anderen mehrbasischen Säuren bekannt sind und die bezüglich der Phosphorsäure ausführlich erörtert wurden (§§. 234, 326). Die zuletzt erwähnten Salze, die sich von der fünfbasischen Säure $(JO)^{V}(OH)_5$ ableiten, entsprechen den normalen und sauren Salzen der Orthophosphorsäure, $(PO)^{'''}(OH)_3$. Denkt man sich in $(JO)^{V}(OH)_5$ zwei Hydroxyle durch ein O ersetzt, so entsteht die Formel der dreibasischen Säure $O(JO)^{V}(OH)_3$, wie aus $(PO)^{'''}(OH)_3$ die Formel der Metaphosphorsäure, $O(PO)^{'''}(OH)$. Davon leitet sich die zweite Reihe von Salzen ab. Derselbe Vorgang kann sich aber nochmals wiederholen, weil man von einer fünfwerthigen Säure ausgeht. Es entsteht dann die Formel, welche die Constitution der einbasischen Perjodsäure ausdrückt: $O_2(JO)^{V}OH$. — Die Analogie mit den Phosphorsäuren geht aber noch weiter. Denn es existiren auch Salze der Perjodsäure, welche den Pyrophosphaten entsprechen, z. B. $Ag_4J_2O_9$ oder $\begin{matrix}AgO\\AgO\end{matrix}\!>\!(JO)^{V}\!\begin{matrix}<O>\\-O-\\<O>\end{matrix}\!(JO)^{V}\!<\!\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix}$, und, wie bei der Phosphorsäure, noch andere Salze, in deren Molecül mehr als zwei Säureradicale durch Sauerstoff verknüpft angenommen werden müssen, z. B. $Ag_{10}J_4O_{19}$ etc.

Die Annahme, welche vorstehenden Formeln zu Grunde liegt, erfordert aber, dass das Jod selbst fünfwerthig oder wahrscheinlicher siebenwerthig sei, je nachdem man sich das fünfwerthige Radical der Perjodsäuren als $(J^{V}-O)$ oder als $(J^{VII}=O)$ vorstellt. Mit einwerthigem

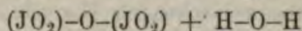
Jod wäre dagegen nur die Constitution der Säure HJO_4 erklärbar durch die Formel H–O–O–O–O–J.

332. Gegen die letztere Formel, welche nach dem Gesagten schon den Eigenschaften der Perjodsäure nicht genügt, können noch andere Gründe angeführt werden, — Gründe, welche sich überhaupt gegen die Ansicht richten, dass in den Sauerstoffverbindungen der Halogene mehrere Sauerstoffatome kettenförmig an einander gereiht seien.

Mit Sicherheit weiss man nur von dem Kohlenstoff, dass sich die Atome desselben in grösserer Anzahl kettenförmig an einander reihen. Bei den anderen Elementen findet man, soweit die Unkenntniss der Moleculargewichte ein Urtheil zulässt, nicht mehr als zwei gleichartige Atome direct mit einander verbunden, so bei Silicium, bei Stickstoff und Phosphor, oder bei manchen Metallen, wie Eisen, Kupfer etc. Längere Ketten zweiwerthiger Elemente wären nur in den Sauerstoffverbindungen der Halogene anzunehmen, nachdem in SO_4H_2 vier- oder sechswerthiger Schwefel nachgewiesen ist. Die Atome des Sauerstoffs können sich allerdings zu dreien zu einem Ozonmolecül, O_3, verbinden, aber ausserdem würden nur das Wasserstoffsuperoxyd, H–O–O–H, und etwa die Superoxyde mancher Säureanhydride, z. B. (C_2H_3O)–O–O–(C_2H_3O), nothwendig die Annahme erfordern, dass eine Kette von zwei Sauerstoffatomen das Molecül zusammenhält. Diese Verbindungen sind aber sehr leicht zersetzlich, während man in den beständigeren Sauerstoffverbindungen die Sauerstoffatome stets mit beiden Valenzen an andere Elemente gebunden annehmen darf.

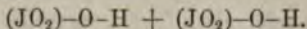
Nun sind zwar die niedrigeren Oxyde der Halogene, z. B. Cl_2O, oder die daraus abgeleiteten Säuren, z. B. HClO, auch sehr leicht zersetzlich, aber je mehr sich der Sauerstoffgehalt dem erreichbaren Maximum nähert, desto grösser wird die Beständigkeit. Die wässerige Lösung der unterchlorigen Säure zersetzt sich sehr leicht im Lichte oder beim Erwärmen, wobei ein Theil derselben zu Chlorsäure oxydirt wird. Das Kaliumchlorat, $KClO_3$, giebt beim Erhitzen Sauerstoff ab und verwandelt sich zum Theil in Perchlorat, $KClO_4$, welches zur Zersetzung eine beträchtlich höhere Temperatur beansprucht; die Chlorsäure, $HClO_3$, durch Schwefelsäure frei gemacht, zerfällt in Chlordioxyd und Perchlorsäure, $HClO_4$, die über 200° noch ohne Zersetzung sich destilliren lässt. Auch die Perjodate entstehen häufig aus den Jodaten beim Erhitzen und ertragen eine höhere Temperatur als erstere. Diese Thatsachen sind sehr schwer mit der Annahme verträglich, dass in den höheren Sauerstoffverbindungen längere Sauerstoffketten enthalten seien. Sie sprechen vielmehr dafür, dass die Halogene in den Sauerstoffverbindungen mehrwerthig und dass die niedrigen Oxyde ungesättigte Verbindungen seien.

Das Jodpentoxyd, J_2O_5, zerlegt sich mit Wasser genau wie andere Verbindungen, in deren Molecül zwei in sich zusammenhängende Atomgruppen durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten werden. Aus



$$(JO_2)\text{–O–}(JO_2) + \text{H–O–H}$$

entsteht durch Austausch



$$(JO_2)\text{–O–H} + (JO_2)\text{–O–H}.$$

Wäre die Constitution des Pentoxydes durch die Formel J–O–O–O–O–O–J auszudrücken, so bliebe unverständlich, warum die Spaltung gerade in jener Weise erfolgt. Es wäre ebenso gut denkbar, dass sich JH neben H–O–O–O–O–O–O–J bildete.

Eine derartige sauerstoffreiche Verbindung ist freilich überhaupt nicht bekannt, weder mit Jod noch mit den anderen Halogenen. Allein dieser Umstand spricht auch gegen die Annahme einer kettenförmigen Verbindung der Sauerstoffatome in den Oxyden und Oxydsäuren der Halogene. Die Theorie würde eine solche Kette mit unbegrenzter Anzahl von Gliedern gestatten und bei den Kohlenstoffverbindungen kennt man thatsächlich keine Grenze der Verkettung. Da nun die Verbindungsfähigkeit der Halogene gegen Sauerstoff thatsächlich scharf begrenzt ist und da das Maximum des Sauerstoffgehaltes gerade in den beständigsten Verbindungen erreicht ist, so muss man es für wahrscheinlicher halten, dass die Sauerstoffatome direct mit den Halogenen verbunden sind und dass ihre Anzahl durch den chemischen Werth der Halogene bestimmt wird.

333. Dieser Schluss erhält nun eine sehr gewichtige Bestätigung dadurch, dass allgemein die Verbindungsfähigkeit gegen Sauerstoff mit der Natur der Elemente in den Atomgewichtsperioden regelmässig variirt und dass auch die Halogene sich der Regel fügen, wenn man ihre höchsten beständigen, salzbildenden Oxydformen berücksichtigt.

Es wurde bereits im §. 213 nachgewiesen, dass in den höchsten salzbildenden Oxydformen der Sauerstoffgehalt von der ersten bis zur siebenten Gruppe der Elemente regelmässig steigt. Man verglich dabei zum grösseren Theile wirklich bekannte Oxyde, zum anderen Theile die aus den sauerstoffreichsten Salzen abgeleiteten Formen (§§. 209, 328). Die Reihe der Elemente vom Natrium bis zum Chlor giebt das Bild, welches sich in allen entsprechenden Theilen der Atomgewichtsperioden mehr oder weniger vollständig wiederholt: Na_2O, Mg_2O_2, Al_2O_3, Si_2O_4, P_2O_5, S_2O_6, Cl_2O_7. — Wenn man nun annehmen dürfte, dass aller Sauerstoff in diesen Oxyden direct mit dem betreffenden Elemente verbunden sei, so würde die Anzahl der Sauerstoffatome, die nach obigen Formeln auf zwei Atome der Elemente kommen, zugleich unmittelbar die Anzahl der Sauerstoffvalenzen, die ein Atom sättigen, d. h. den chemischen Werth des Atoms, angeben. Aber jene Annahme ist ohne Weiteres nur zulässig, wenn sich aller Sauerstoff durch einfach gebundene Sauerstoffatome, durch Hydroxyl oder durch andere einwerthige Bestandtheile, ersetzen lässt. Dies ist im Allgemeinen nur bis zur vierten Gruppe, bis zu C, Si etc. der Fall.

Die Ersetzbarkeit des Sauerstoffs der Oxyde durch Hydroxyl oder durch einfach gebundenen Sauerstoff erscheint jedoch bei den verschiedenen Elementen innerhalb einer Gruppe sehr variabel. Dem Oxyd N_2O_5 entspricht nur ein Hydroxyd $NO_2(OH)$, während das zur selben Gruppe gehörige P_2O_5 die beiden Hydroxyde $PO_2(OH)$ und $PO(OH)_3$ bilden kann. Von dem hypothetischen Oxyd Cl_2O_7 derivirt nur $ClO_3(OH)$, während man von J_2O_7 die Säuren $JO_3(OH)$, $JO_2(OH)_3$ und $JO(OH)_5$, den Perjodaten entsprechend, ableiten muss. — Man beobachtet ferner, dass es von der Natur der eingeführten Bestandtheile abhängt, ob ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom durch zwei einfach gebundene ersetzt werden kann od[illegible]

Dem Oxyd CO_2 entspricht **kein** Hydroxyd $CO(OH)_2$, wohl aber zahlreiche davon abgeleitete Salze, die Carbonate, z. B. $CO(ONa)_2$. Das zweite O kann auch durch $2(ONa)$ nicht ersetzt werden, wohl aber durch $2(OC_2H_5)$ in dem sogenannten Orthokohlensäureäther $C(OC_2H_5)_4$. Es wurde schon darauf hingewiesen (§. 329), dass man unter Anderem auch von der Salpetersäure und der Schwefelsäure sogenannte basische Salze kennt, welche von den Hydraten $N(OH)_5$ und $S(OH)_6$ sich ableiten lassen und dafür zu sprechen scheinen, dass unter Umständen sämmtlicher an Stickstoff oder Schwefel doppelt gebundener Sauerstoff durch einfach gebundenen ersetzt werden kann. — Die bekannten Thatsachen machen demnach erklärlich, dass nicht in allen Oxyden sämmtlicher Sauerstoff unter den **bis jetzt versuchten Bedingungen** durch Hydroxyl ersetzbar ist. Sie widersprechen der Annahme nicht, dass der Sauerstoff der salzbildenden Oxyde direct an die betreffenden Elemente gebunden und das die Anzahl der gebundenen Sauerstoffatome durch den chemischen Werth bestimmt sei.

334. Zu ähnlichem Schlusse gelangt man, wenn man die Ersetzbarkeit des Sauerstoffs der Oxyde **durch andere einwerthige Bestandtheile**, z. B. durch **Chlor**, prüft. In den ersten vier Gruppen der Elemente entspricht regelmässig das höchste salzbildende Oxyd X_2O_v dem höchsten Chlorid XCl_v, z. B. Na_2O und $NaCl$, Mg_2O_2 und $MgCl_2$, Al_2O_3 und $AlCl_3$ (oder Al_2Cl_6), Si_2O_4 und $SiCl_4$ etc. Zweifellos wird hier die Zusammensetzung der Oxyde durch den chemischen Werth bestimmt. In den folgenden Gruppen ist die Beziehung nicht mehr gleich vollständig wahrzunehmen; aber in der fünften Gruppe lässt sich deutlich noch erkennen, dass die Zusammensetzung der Oxyde und Chloride durch dasselbe Gesetz beherrscht wird. Die folgende Zusammenstellung lehrt, dass nicht nur die höchsten, sondern überhaupt alle bekannten Oxyde und Chloride dieser Gruppe entsprechend zusammengesetzt sind:

P_2O_5	PCl_5	—	—	P_2O_3	PCl_3	—	—
As_2O_5	—	—	—	As_2O_3	$AsCl_3$	—	—
Sb_2O_5	$SbCl_5$	Sb_2O_4	—	Sb_2O_3	$SbCl_3$	—	—
V_2O_5	—	V_2O_4	VCl_4	V_2O_3	VCl_3	V_2O_2	VCl_2
Nb_2O_5	$NbCl_5$	Nb_2O_4	—	—	—	—	—
Ta_2O_5	$TaCl_5$	Ta_2O_4	—	—	—	—	—
Bi_2O_5	—	Bi_2O_4	—	Bi_2O_3	$BiCl_3$	Bi_2O_2	$BiCl_2$

Ausser den angeführten Verbindungen kennt man nur noch das Oxyd As_2O, dem kein Chlorid entspricht. Der Stickstoff, der ebenfalls zu der Gruppe gehört, bildet nur ein Chlorid, welches wahrscheinlich NCl_3 zusammengesetzt ist, entsprechend N_2O_3. In der sechsten Gruppe correspondirt mit der höchsten salzbildenden Oxydform nur das Chlorid WCl_6 (und SJ_6). Die Verbindungen der Halogene unter einander sind alle zu leicht zersetzlich, um mit den Oxyden verglichen werden zu können.

Die **höheren** Halogenverbindungen sind im Allgemeinen viel leichter zersetzbar, als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Dadurch wird erklärlich, dass nicht überall die höchsten Chlorverbindungen bekannt sind, welche den höchsten Oxyden entsprechen, wenn sie auch dem chemischen Werthe nach möglich wären. Beständiger sind die Verbindungen, welche gleichzeitig Halogene und Sauerstoff enthalten, und es ist sehr

bemerkenswerth, dass diese auch viel deutlicher durch dasselbe Grenzgesetz sich beherrscht zeigen wie die Oxyde. Die höchsten Oxychloride correspondiren stets mit den höchsten Oxyden, indem ein Theil des Sauerstoffs gegen äquivalente Mengen Chlor ausgetauscht erscheint. Wo das höchste Chlorid auf gleicher Stufe ist, wie das Oxyd, da stehen die Oxychloride ihrer Zusammensetzung nach zwischen beiden, z. B. $COCl_2$ zwischen CO_2 und CCl_4; $NbOCl_3$ zwischen Nb_2O_5 und $NbCl_5$, $WOCl_4$ und WO_2Cl_2 zwischen WO_3 und WCl_6 etc. Wo dies nicht der Fall ist, sind die Oxychloride höher gesättigt als die Chloride. Man kennt z. B. keine höheren Chloride als VCl_4, SCl_4, $CrCl_3$, $MoCl_5$, dagegen die Oxychloride $VOCl_3$, SO_2Cl_2, CrO_2Cl_2, $MoOCl_4$, welche mit den Oxyden V_2O_5, SO_3, CrO_3, MoO_3 correspondiren.

Alle die besprochenen Thatsachen weisen unzweideutig darauf hin, dass die Verbindungsfähigkeit gegen Sauerstoff von der Natur der Elemente abhängt, in derselben Art wie die Verbindungsfähigkeit gegen einwerthige Bestandtheile. Dies lässt sich aber kaum anders verstehen, als durch die Annahme, dass sämmtlicher Sauerstoff der Oxyde (die Superoxyde, die keine Salze bilden, vielleicht ausgenommen) direct mit dem betreffenden Elemente verbunden sei und dass folglich die Anzahl der gebundenen Sauerstoffatome durch den chemischen Werth bestimmt werde. Die Mehrzahl der Chemiker erkennt heute diese Folgerung an und benutzt demgemäss auch die Zusammensetzung der Oxyde (und Salze), um das Maximum des chemischen Werthes der Elemente zu beurtheilen.

335. Dieses Vorgehen hat aber folgenschwere Bedeutung. Die Annahme, dass die gesättigten Verbindungen allein als die normalen zu betrachten seien, und die ungesättigten als Ausnahmen, wird dadurch völlig unhaltbar. Denn wenn die höchsten Oxydationsstufen das Maximum des chemischen Werthes bestimmen, so sind die niedrigeren Oxyde der betreffenden Elemente ungesättigt. Wenn z. B. das Chrom sechswerthig ist, da es mit dem sauren Oxyde CrO_3 zur Schwefelgruppe gehört, so sind Cr_2O_3 und CrO [resp. $Cr(OH)_2$ und die daraus abgeleiteten Salze] ungesättigte Chromverbindungen. Ferner sind ungesättigt alle Halogenverbindungen und namentlich alle Wasserstoffverbindungen, welche dem Maximum des chemischen Werthes in den Oxyden nicht entsprechen, also z. B. HJ, H_2S oder selbst das leicht zersetzliche SCl_4 etc. Zu den ungesättigten Verbindungen werden dadurch so viele gestellt, die keineswegs mehr als Ausnahmen gelten können, und die Anzahl aller ungesättigten Verbindungen wird so gross, dass man nicht mehr berechtigt ist, eine Verbindung als abnorm zu betrachten, wenn darin ein Element geringeren chemischen Werth äussert, als das vermuthliche Maximum. Man muss es vielmehr bei einem grossen Theil der Elemente als Regel ansehen, dass sie, anders als der Kohlenstoff, mit verschieden grossem chemischem Werthe wirken und Verbindungen von verschiedenen Sättigungsgraden bilden können. Man muss in Folge dessen die Beantwortung der Frage in Angriff nehmen, wodurch dieser Wechsel der Valenz bedingt wird. Was man bisher darauf antworten kann, soll in Folgendem zusammengestellt werden.

336. Man kann zunächst deutlich zwei Momente erkennen, welche die Grenze der Verbindungsfähigkeit beinflussen, die Temperatur und die Natur der verbundenen Elemente.

Bezüglich der Temperatur wurde schon mehrfach darauf hingewiesen und wird noch ausführlich zu besprechen sein, dass die Wärme der chemischen Anziehung entgegenwirken und Verbindungen in einfachere Bestandtheile zerlegen kann (§§. 337, 523 ff.). Diese Wirkung hebt in der Regel nicht den Zusammenhang aller Atome eines Moleculs gleichzeitig auf, sie setzt nur die Grenzen der Verbindungsfähigkeit herab. Man sieht sehr häufig aus gesättigten Verbindungen, die bei niedrigen Temperaturen existiren, ungesättigte entstehen, wenn man die Temperatur erhöht. Man weiss, dass der Salmiak, NH_4Cl, das Phosphorpentachlorid, PCl_5, und fast alle ähnlichen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe beim Erhitzen dissociirt werden. Es entstehen Verbindungen wie NH_3, PCl_3 etc., in welchen jene Elemente nur noch dreiwerthig statt fünfwerthig wirken, welche aber in der Regel eine viel höhere Temperatur ohne Zersetzung ertragen können. Ebenso verhalten sich die Verbindungen des vierwerthigen Schwefels, SCl_4 und $S(C_2H_5)_3J$ etc. Viele Oxyde geben beim Erhitzen Sauerstoff ab und gehen in niedrigere Oxyde über. SO_3 z. B. giebt SO_2, und selbst CO_2 wird in CO und Sauerstoff zerlegt. Bemerkenswerth ist die Zersetzung des Quecksilberoxydes, HgO, in Quecksilber und Sauerstoff, weil dabei Quecksilberdampf entsteht, dessen Molecüle nach dem Normalvolumgewicht aus einzelnen Atomen bestehen (§. 183). Diese Atome äussern demnach in der hohen Temperatur weder unter einander noch gegen Sauerstoff irgend welche Verbindungsfähigkeit. Auch in den Dämpfen von Chlor, Brom und Jod müssen bei sehr hoher Temperatur einzelne unverbundene Atome vorhanden sein (§. 168).

Man muss sonach annehmen, dass im Allgemeinen die Elemente einen kleineren chemischen Werth äussern können in höherer als in niedriger Temperatur. Die Wärme giebt sich häufig als alleinige Ursache der Verminderung des chemischen Werthes dadurch zu erkennen, dass die durch Erhitzen getrennten Bestandtheile beim Abkühlen sich wieder vereinigen und aus ungesättigten wieder gesättigte Verbindungen entstehen. Ohne Zweifel beruhen aber auf derselben Wirkung der Wärme sehr viele andere Reactionen, die durch Abkühlen sich nicht rückgängig machen lassen.

337. Verbindungen verwandter Elemente von gleichem Sättigungsgrad zeigen dem erwähnten Einfluss der Wärme gegenüber verschieden grosse Beständigkeit. PFl_5 ist unzersetzt flüchtig, PCl_5 wird schon bei seinem Siedepunkte theilweise zersetzt, PBr_5 ist nur im festen Zustande bekannt und PJ_5 konnte bis jetzt nicht dargestellt werden. Auch PJ_3 zersetzt sich schon sehr leicht, während PBr_3 und namentlich PCl_3 der Wirkung der Wärme gut widerstehen. Aehnliches findet man bei den Halogenverbindungen anderer Elemente und noch deutlicher, wenn man Halogenverbindungen und Oxyde von gleichem Sättigungsgrade vergleicht. PCl_5 zerlegt sich gegen 300° schon völlig in PCl_3 und Cl_2, während P_2O_5 sich in sehr hohen Temperaturen bildet. SCl_4 ist nur unter 0° existenzfähig, SO_2 dagegen wird bei den höchsten Temperaturen kaum zersetzt; SO_3 erträgt noch Temperaturen über 400°,

während das entsprechende Chlorid SCl_6 selbst bei grosser Kälte nicht darstellbar ist.

Bei gleicher Temperatur bilden danach verwandte Elemente, wie z. B. Fluor, Chlor, Brom und Jod, oder Elemente von ähnlichem chemischem Charakter, wie Chlor und Sauerstoff, mit dem gleichen dritten Elemente Verbindungen von verschiedenem Sättigungsgrade. Aber diese Verschiedenheit muss nicht nothwendig auf einen verschiedenen chemischen Werth gedeutet werden. Es genügt anzunehmen, dass in Verbindungen von gleichem Sättigungsgrade die Bestandtheile mit verschiedener Stärke festgehalten werden. Die eine dieser Verbindungen wird dann vor der anderen zerlegt und auf eine niedrigere Sättigungsstufe reducirt, weil die zersetzende Wirkung der Wärme mit der Temperatur steigt. Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht (§. 334), dass die höchsten salzbildenden Oxyde und die höchsten Chloride stets übereinstimmend zusammengesetzt sind bei den Elementen der ersten bis vierten Gruppe, dass aber diese Uebereinstimmung in den folgenden Gruppen unvollständiger wird. Die höchsten bekannten Chloride sind hier sehr häufig weniger gesättigt als die höchsten Oxyde. Zugleich aber sind die Chloride auch leichter, bei niedrigeren Temperaturen, zersetzlich als die Oxyde. Man darf daraus nach dem Gesagten schliessen, dass die Uebereinstimmung zwischen den Chloriden und Oxyden dennoch hervortreten würde, wenn die Vergleichung bei entsprechenden Temperaturen vorgenommen würde.

338. Ganz anders verhält sich aber die Sache, wenn man den chemischen Werth der Elemente gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff vergleicht. Beständige Wasserstoffverbindungen, die zur Bestimmung des chemischen Werthes dienen können, bilden nur die Elemente der 4., 5., 6. und 7. Gruppe [und nur in den Hauptreihen der Atomgewichtsperioden (§. 216)]. In der vierten Gruppe erscheint der chemische Werth noch gleich gross gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff; es entsprechen sich CO_2 und CH_4, SiO_2 und SiH_4. Von der folgenden Gruppe an nimmt aber die Anzahl der Wasserstoffatome, die höchstens gebunden werden können, ab, mit derselben Regelmässigkeit, mit welcher die Anzahl der Sauerstoffatome in den höchsten salzbildenden Oxydformen zunimmt:

CH_4, NH_3, OH_2, FlH	— AsH_3, SeH_2, BrH
C_2O_4, N_2O_5, — —	— As_2O_5, Se_2O_6, Br_2O_7
SiH_4, PH_3, SH_2, ClH	— SbH_3, TeH_2, JH
S_2O_4, P_2O_5, S_2O_6, Cl_2O_7	SnO_4, Sb_2O_5, TeO_6, J_2O_7

Die Zersetzlichkeit der Wasserstoffverbindung erscheint zwar im Allgemeinen grösser als die der Oxyde. Aber die nirgends gestörte Regelmässigkeit, mit welcher sich der berührte Unterschied in der Zusammensetzung der höchsten bekannten Sättigungsstufen wiederholt und steigert, lässt kaum einen Zweifel darüber, dass die Elemente dieser Gruppen gegen den positiven Wasserstoff (und ebenso gegen andere positive Elemente und Radicale, die den Wasserstoff ersetzen können) anderen chemischen Werth äussern, als gegen die negativen Elemente Sauerstoff, Chlor etc.

339. Der Einfluss, welchen die Natur der gebundenen Elemente auf den chemischen Werth ausübt, zeigt sich noch durch andere Erscheinungen. Man weiss, dass sich die Elemente der Stickstoffgruppe gegen Wasserstoff oder gegen die Radicale der organischen Chemie stets nur dreiwerthig erweisen, auch bei niedrigen Temperaturen. Aber alle diese Elemente wirken fünfwerthig, sobald neben jenen positiven Bestandtheilen noch andere negative in die Verbindung eintreten. Man kennt nur NH_3, nicht NH_5, wohl aber NH_4Cl. — $P(C_2H_5)_3$ oder $As(C_2H_3)_3$ verbinden sich nicht mit Wasserstoff und nicht mit Aethyl, wohl aber mit Sauerstoff oder Chlor. Man kennt $P(C_2H_5)_3O$, $As(CH_3)_3O$ und $As(CH_3)_3Cl_2$. Arsen wirkt ferner fünfwerthig in $As(CH_3)Cl_4$, $As(CH)_2Cl_3$, $As(CH_3)OOH$ etc.

Meistens genügt es, dass ein einwerthiger negativer Bestandtheil hinzutritt, um die höhere Valenz hervorzurufen. Es wird alsdann auch von dem positiven Bestandtheil mehr gebunden als vorher und es entstehen z. B. die dem Salmiak analogen Verbindungen $P(C_2H_5)_4J$, $As(CH_3)_4Cl$ etc. Der Eintritt von einem Hydroxyl bringt dieselbe Wirkung gleichfalls hervor, z. B. $N(C_2H_5)_4OH$, $P(C_2H_5)_4OH$ etc.

Diese Erscheinung ist nicht auf die Elemente der Stickstoffgruppe beschränkt. Sie wiederholt sich z. B. mit voller Deutlichkeit bei dem Schwefel. Derselbe bildet mit Wasserstoff oder mit Aethyl allein keine höheren Verbindungen als SH_2 oder $S(C_2H_5)_2$; er wirkt aber vierwerthig, wenn negative Bestandtheile hinzukommen, wie in $S(C_2H_5)_3J$ oder $S(C_2H_5)_3OH$. Wenn auch hier das Maximum der Valenz nicht erreicht wird, welches in den Sauerstoffverbindungen des Schwefels sich kund giebt, so wird doch auch der chemische Werth durch Hinzutritt der negativen Bestandtheile erhöht. Es wird sich weiter unten zeigen, dass die Existenz vieler Verbindungen, die gewöhnlich durch Molecularanziehung erklärt werden, auf eine Erhöhung des chemischen Werthes durch dieselbe Ursache hinweist (§. 350.).

Die angeführten Beispiele beweisen unzweideutig, dass manche Elemente verschiedenen chemischen Werth gegen verschiedenartige andere Elemente äussern, und sie zeigen auch, dass dabei der allgemeine Gegensatz zwischen positiven und negativen Elementen eine Rolle spielt. Der chemische Werth scheint um so kleiner zu sein, je grösser der Gegensatz der verbundenen Elemente ist. Diese Erkenntniss bricht sich jedoch erst in neuester Zeit Bahn und es muss weiterer Forschung vorbehalten bleiben, dieselbe zu befestigen und zu erweitern.

340. Um jedoch zu verstehen, warum in einer gegebenen Verbindung ein Element mit einem bestimmten chemischen Werthe wirkt und nicht mit einem anderen, muss jedenfalls noch ein wichtiger Umstand in Betracht gezogen werden. Die chemischen Verbindungen lassen sehr häufig einen gewissen Widerstand erkennen gegen diejenigen Reactionen, welche den Sättigungsgrad der verbundenen Elemente verändern würden. Verbindungen derselben Elemente auf verschiedenen Sättigungsstufen können gleichzeitig bestehen, unter den gleichen Umständen. Die höher gesättigten Verbindungen geben die sättigenden Bestandtheile nicht immer sogleich ab, wenn man die Bedingungen herstellt, unter welchen ungesättigte Verbindungen bestehen können, und umgekehrt nehmen die

ungesättigten Verbindungen nicht immer die zur Sättigung dargebotenen Bestandtheile auf, auch wenn die gesättigteren Verbindungen möglich sind. Man weiss z. B., dass CO oder SO_2 sich mit Sauerstoff unter gewöhnlichen Umständen nicht verbinden. Aber CO_2 und SO_3 zersetzen sich unter denselben Umständen auch nicht in Sauerstoff und die niedrigeren Oxyde.

Besonders deutlich tritt die Beharrlichkeit des augenblicklichen Sättigungszustandes hervor, wenn man sieht, wie ganze Reihen von Verbindungen sich durch Austausch oder Substitution in einander überführen lassen, ohne Aenderung des chemischen Werthes, obgleich andere Verbindungen derselben Elemente von höherem oder niedrigerem Sättigungsgrade, zum Theil sogar von grösserer Beständigkeit, bekannt sind. Die Verbindungen des dreiwerthigen Phosphors, z. B. PCl_3, $P(OH)_3$ und die Phosphite existiren unter denselben Bedingungen und gehen in einander über durch dieselben Reactionen, wie die entsprechenden Verbindungen des fünfwerthigen Phosphors, PCl_5, $POCl_3$, $PO(OH_3)$, und die Phosphate. — In dem Schwefelwasserstoff, H_2S, mit zweiwerthig wirkendem Schwefel lässt sich der Wasserstoff durch dieselben Bestandtheile (Metalle oder organische Radicale) ersetzen, wie in der Schwefelsäure, H_2SO_4, in welcher S sechswerthig erscheint; aber von allen den correspondirenden Derivaten des Schwefelwasserstoffs und der Schwefelsäure können nur wenige durch Aufnahme oder Abgabe von Sauerstoff in einander übergehen. — Das Chlor ist einwerthig in dem Chlorwasserstoff und vermuthlich in seinen Verbindungen mit allen übrigen Elementen, den Sauerstoff ausgenommen. Es bleibt einwerthig, wenn solche Chlorverbindungen aus Chlorwasserstoff durch Ersetzung des Wasserstoffs sich bilden, oder sich unter Bildung von Chlorwasserstoff umsetzen. Sogar in dem Molecül des freien Chlors scheint dasselbe einwerthig zu sein, da mit Wasser durch Umsetzung nach der Gleichung $Cl_2 + HOH = ClH + HOCl$ zwei Verbindungen entstehen, welche noch einwerthiges Chlor enthalten. Mit derselben Beharrlichkeit wird aber die Siebenwerthigkeit festgehalten, wenn dieselbe einmal angenommen ist, in der Ueberchlorsäure und den Perchloraten. — Das Mangan, welches durch sein Atomgewicht zur siebenten Gruppe der Elemente gestellt wird und in Mn_2O_7 und in den Permanganaten siebenwerthig wirkt, ist und bleibt (scheinbar) zweiwerthig in einer Reihe von Salzen (den Manganosalzen), die denen des Zinks analog zusammengesetzt sind und sich wie diese aus einander darstellen lassen (vergl. §. 490).

341. Die Ursachen des Beharrungsvermögens, welches durch die vorstehenden Beispiele beleuchtet wird, sind nicht näher bekannt. Es genügt aber schon, dasselbe zu constatiren, um die Bedeutung desselben für den augenblicklich behandelten Gegenstand erkennen zu lassen. Wäre jene Beharrlichkeit nicht vorhanden, so müsste jedes Element mit demjenigen chemischen Werthe wirken, welcher durch die Zusammensetzung der Verbindung, in der es enthalten ist, und durch die äusseren Umstände (Temperatur etc.) im Momente der Beobachtung bestimmt wird. Da aber der einmal hergestellte Sättigungsgrad auch unter veränderten Bedingungen festgehalten werden kann, so ist möglicherweise der augenblicklich wirksame chemische Werth eines Elementes durch Ursachen bedingt, die im M

der Beobachtung nicht mehr thätig sind, die vielmehr ihren Einfluss ausübten nur zur Zeit der Entstehung der Verbindung, welche augenblicklich das betreffende Element enthält, oder gar zur Zeit der Entstehung einer ganz anderen Verbindung von gleichem Sättigungsgrade, aus welcher die jetzige Verbindung durch Austausch und Substitution hergestellt ist. Die Aufmerksamkeit muss also hauptsächlich auf diejenigen Reactionen gerichtet sein, bei welchen Verbindungen von verschiedenem Sättigungsgrade entstehen, wenn man erfahren will, warum ein Wechsel der Valenz eintritt.

342. Im Momente, wo der Wechsel der Valenz eintritt, sind zweifellos unter anderen auch diejenigen Umstände wirksam, von welchen vorher schon erkannt wurde, dass sie in den bestehenden Verbindungen die Valenz beeinflussen.

Wenn z. B. Schwefel unter grosser Wärmeentwickelung verbrennt, so kann sich auch bei Sauerstoffüberschuss nur SO_2 bilden, weil SO_3 in höheren Temperaturen nicht bestehen kann. Das einmal gebildete Schwefeldioxyd bleibt aber auch bei niedrigen Temperaturen, welche die Bildung des Trioxydes gestatten würden, bestehensfähig.

Der Einfluss der sättigenden Bestandtheile auf den chemischen Werth eines Elementes im Momente der Entstehung einer seiner Verbindungen zeigt sich ebenfalls in vielen interessanten Beispielen. Gasförmiges Schwefeldioxyd wird durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht zu SO_3 oxydirt, aber die wässerige Lösung desselben, welche vermuthlich SO_3H_2 enthält, nimmt den Sauerstoff der Luft auf und geht in Schwefelsäure über, oder die Lösungen von Salzen der schwefligen Säure in Sulfate. — Chlor verbindet sich unter keinen Umständen direct mit Sauerstoff, und auch Chlorwasserstoff und die Metallchloride, z. B. KCl, können keinen Sauerstoff aufnehmen. Aber durch Umsetzung kann Cl mit OH verbunden werden und die entstehende unterchlorige Säure oder deren Salze sind jetzt im Stande, die höheren Oxydationsstufen zu bilden. HOCl oder KOCl werden durch Ozon in $HOClO_2$ resp. $KOClO_2$ verwandelt, während HCl und KCl unverändert bleiben. — Das Chromoxyd Cr_2O_3, worin Cr drei- (oder vier-) werthig wirkt, geht beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Sauerstoffaufnahme in Kaliumchromat, K_2CrO_4, über, in welchem vermuthlich Cr sechswerthig ist, wie der Schwefel in dem isomorphen K_2SO_4. Wird aber das Kaliumchromat mit Schwefelsäure erhitzt, so zerlegt es sich unter Sauerstoffentwickelung und es bildet sich ein Sulfat, welches wieder dem Chromoxyd entspricht: $Cr(SO_4)_3$. — Noch auffallender ist das Verhalten des Mangans. Das indifferente Peroxyd desselben, $Mn^{IV}O_2$, giebt mit Schwefelsäure erhitzt unter Sauerstoffentwickelung Manganosulfat, $Mn^{II}SO_4$, mit Kalihydrat geschmolzen dagegen Kaliummanganat, $K_2Mn^{VI}O_4$, und Permanganat, $KMn^{VII}O_4$. Die Gegenwart einer Säure veranlasst also das vierwerthige Mangan, welches in dem Peroxyd anzunehmen ist, in zweiwerthiges überzugehen, wodurch es zugleich befähigt wird, als basisches Element der Säure gegenüber zu functioniren. Dem Alkali gegenüber wird es dagegen zur Sechs- und Siebenwerthigkeit angeregt, wodurch die Bildung von Säuren ermöglicht wird. Man kann diese Wirkung noch weiter verfolgen. Ein Ueberschuss von Manganperoxyd, mit Kalihydrat geschmolzen, bildet vorwiegend das Salz der

einbasischen Permangansäure. Bei einem Ueberschuss von Alkali entsteht dagegen ausschliesslich Manganat, in welchem durch die zweibasische Mangansäure die doppelte Menge des Alkali neutralisirt wird. Die Permanganate zersetzen sich sogar unter Sauerstoffentwickelung, wenn man sie mit concentrirter Kalilauge kocht, und bilden Manganate. Versetzt man aber die Lösung der Manganate mit einer Säure, welche den basischen Bestandtheil an sich nehmen und die Mangansäure frei machen kann, so bildet sich augenblicklich wieder Permangansäure neben MnO_2.

In allen diesen und vielen ähnlichen Beispielen äussern die betreffenden Elemente denjenigen chemischen Werth, welcher der Natur (und der Menge) der vorhandenen Bestandtheile, die zur Sättigung dienen können, am besten entspricht. Man hat diesen Einfluss der sättigenden Bestandtheile auf den Sättigungsgrad der entstehenden Verbindung, mit einem früher vielfach üblichen Ausdrucke, als prädisponirende Verwandtschaft bezeichnet.

343. Während nun in den vorstehenden Beispielen durch die Beständigkeit der Verbindungen, die möglicherweise entstehen könnten, oder durch die Function, welche das betreffende Element in jenen Verbindungen übernehmen kann, der chemische Werth des Elementes bestimmt wird, ist in anderen Fällen der bestimmende Einfluss mehr ausserhalb der entstehenden Verbindung zu suchen.

Obgleich ein Element unter denselben Umständen in verschiedenem Grade gesättigt sein und bleiben kann, in Folge des geschilderten eigenthümlichen Beharrungsvermögens, so wird dennoch häufig eine hinreichend kräftige Einwirkung von aussen, die das Beharrungsvermögen zu überwinden vermag, genügen, um den Sättigungsgrad zu erhöhen, ohne dass ein directer Einfluss auf das Sättigungsvermögen selbst ausgeübt wird. Viele niedere Oxyde, welche Sauerstoff unter gewöhnlichen Umständen nicht aufnehmen, können weiter oxydirt werden, wenn ihnen der Sauerstoff entweder bei höherer Temperatur oder in wirksamerer Form, als Ozon, durch Salpetersäure, Chromsäure und andere sogenannte Oxydationsmittel, zugeführt wird.

Umgekehrt ist es denkbar, dass niedrigere Sättigungsstufen bisweilen nur deshalb entstehen, weil die zur höheren Sättigung dienlichen Bestandtheile nicht in passender Form oder in hinreichender Menge vorhanden sind, oder weil andere Stoffe zugegen sind, welche dem betreffenden Elemente die sättigenden Bestandtheile vermöge grösserer Affinität entreissen können. Kohlenoxyd, CO, entsteht z. B., wenn Kohlendioxyd, CO_2, in hoher Temperatur mit Kohle oder mit Zink in Berührung kommt. Dem Kohlendioxyd wird unter diesen Umständen ein Theil des Sauerstoffs entzogen, obgleich die Verwandtschaft zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff für sich allein ausreicht, die Verbindung CO_2 zusammenzuhalten und zu bilden. Aehnliches gilt von anderen Reactionen, bei welchen CO entsteht. Wenn z. B. Ameisensäure, CH_2O_2, durch Schwefelsäure zersetzt wird, indem die letztere Wasser, H_2O, an sich reisst, so muss CO übrig bleiben. Der Kohlenstoff vermag dem Wasserstoff unter den gegebenen Umständen ein zweites Atom Sauerstoff nicht streitig zu machen und kann daher nicht in CO_2 übergehen. Wird dagegen ein Ameisensäuresalz bei Gegenwart von Kalihydrat geschmolzen, so ist das Sättigungsbestreben d

Kohlenstoffs erhöht, weil Gelegenheit geboten ist, Kohlensäure- (oder Oxalsäure-) Salze zu bilden, wenn der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden bleibt (§. 342); daher wird jetzt Wasserstoff frei. — Lehrreich ist auch das Beispiel des Stickoxydes. Dasselbe kann sich direct mit dem freien Sauerstoff der Luft verbinden zu Stickstoffdioxyd, N_2O_4, oder bei Gegenwart von Wasser zu Salpetersäure, NO_3H, d. i. zur höchsten Oxydationsstufe, welche das Sättigungsvermögen des Stickstoffs gegen Sauerstoff zulässt. Bringt man aber die höheren Oxyde des Stickstoffs mit Stoffen zusammen, welche sich selbst mit Sauerstoff zu sättigen streben, so sieht man dieselben sehr häufig wieder zu NO reducirt werden. SO_2 wird bei Gegenwart von Wasser durch N_2O_4 zu SO_4H_2 oxydirt, Salpetersäure wird durch saure Lösung von Ferrosulfat, welches in Ferrisulfat übergeht, reducirt und in beiden Fällen bleibt Stickoxyd, welches sich an der Luft sofort wieder höher mit Sauerstoff sättigt. Es liegt hier klar zu Tage, dass nicht dass Sättigungsvermögen des Stickstoffs gegen Sauerstoff, sondern nur der Sättigungsgrad durch die Wirkung der Reductionsmittel verändert wird.

344. Solche Vorgänge beruhen aber auf einer bemerkenswerthen Eigenschaft der Verbindungen von verschiedenem Sättigungsgrade. Dieselben sättigenden Bestandtheile werden unter gleichen Umständen auf verschiedenen Stufen nicht mit gleicher Kraft festgehalten. Die höher gesättigten Verbindungen sind im Allgemeinen weniger beständig. In §. 336 wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass dieselben gegen die zersetzende Wirkung der Wärme sich oft weniger widerstandsfähig erweisen als die niedrigen Stufen. Dasselbe zeigt sich aber auch bei der Einwirkung chemischer Agentien. Kohlendioxyd, CO_2, wird in der Hitze von Zink zu Kohlenoxyd, CO, reducirt, aber nicht weiter. Kohle entreisst im Gegentheil dem Zinkoxyd den Sauerstoff und verwandelt sich auch in Kohlenoxyd. In CO erscheint der Sauerstoff fester gebunden als in ZnO, in CO_2 weniger fest. — Salpetersäure wird durch stark wirkende Reductionsmittel zu N_2O oder N_2 reducirt (oder gar in NH_3 verwandelt), durch eine saure Lösung von Ferrosulfat aber nicht weiter als zu NO, und in noch anderen Fällen, z. B. bei der Einwirkung auf Arsentrioxyd entstehen nur die rothen Dämpfe, welche N_2O_4 und N_2O_3 enthalten. Dass der Sauerstoff in den verschiedenen Oxyden des Stickstoffs ungleich fest gebunden ist, zeigt sich deutlich auch darin, dass NO den höheren Oxyden Sauerstoff zu entreissen vermag. Dasselbe verwandelt die Lösung von NO_3H bei geeigneter Concentration in NO_2H, und gasförmiges N_2O_4 in N_2O_3. — V_2O_5 wird in schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder durch Oxalsäure nicht weiter als zu VO_2 reducirt, durch Wasserstoff in der Hitze zu V_2O_3 und erst durch Einwirkung von Kalium zu VO. Das letzte Atom Sauerstoff kann aber durch kein bekanntes Mittel dem Vanadin entrissen werden. — Die Vorschriften zur Darstellung der verschiedenen Verbindungsstufen zweier Elemente enthalten Beispiele genug, welche zeigen, dass ein Theil des sättigenden Bestandtheiles einem Elemente entzogen werden kann durch Einflüsse, welche die entstehende niedriger gesättigte Verbindung unversehrt lassen (vergl. §. 480).

345. Diese und ähnliche Thatsachen regen nun eine schon mehrfach berührte Frage an, welche für die Valenztheorie von höchster Be-

deutung ist. Die erörterten Unterschiede der Verbindungen von verschiedenen Sättigungsgraden würden sich sämmtlich durch die Annahme erklären lassen, dass die verschiedenen Valenzen der mehrwerthigen Elemente nicht mit gleicher Stärke wirken. Man könnte diese Annahme auch noch dahin erweitern, dass einzelne Valenzen überhaupt nur gewissen Bestandtheilen gegenüber zur Wirksamkeit kommen, z. B. zwei Valenzen des Schwefels gegen beliebige negative und positive Bestandtheile, vier weitere Valenzen aber nur gegen Sauerstoff. Der Erklärung des Wechsels der Valenz würde dann in allen Fällen dieselbe Hypothese zu Grunde liegen.

Aus den besprochenen Thatsachen folgt jedoch keineswegs mit Nothwendigkeit, dass die einzelnen Valenzen gewisser Elemente verschieden sind. Wenn wir z. B. sehen, dass PCl_5 beim Erhitzen in PCl_3 und Cl_2 zerfällt, so ist allerdings die nächstliegende Erklärung, dass zwei Cl weniger festgebunden sind als die übrigen. Es ist aber auch denkbar, dass alle fünf Cl in PCl_5 gleich stark angezogen werden, jedoch nicht mit derselben Kraft, wie die drei Cl in PCl_3. Der Rest des Chlors würde nach letzterer Auffassung fester gebunden werden, erst nachdem zwei Cl losgelöst sind. Dieselbe Bemerkung gilt ganz allgemein. Es ist denkbar, dass die Bindung eines jeden Bestandtheiles durch die Gegenwart und die Natur der übrigen Bestandtheile, die an dasselbe Atom gekettet oder in demselben Molecül vorhanden sind, beeinflusst wird, und dass folglich die Bindung der Theile eines Molecüls stärker oder schwächer wird, wenn die Zusammensetzung derselben sich ändert. In dem folgenden Capitel (§. 379 ff.) werden mehrfach Beispiele zu erwähnen sein, welche einen derartigen Einfluss wahrscheinlich machen. Man darf daher aus dem Umstande, dass ein Theil der gleichartigen Bestandtheile eines Molecüls leichter abgegeben oder umgetauscht werden, noch nicht schliessen, dass dieser Theil anders gebunden sei als der Rest.

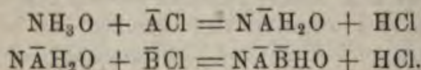
346. Die Hypothese, dass die verschiedenen Valenzen eines Elementes verschieden sind, könnte nur dadurch mit Sicherheit verificirt werden, dass man Isomerien aufsuchte, welche auf jener Verschiedenheit beruhten. Dieser Weg ist oft eingeschlagen worden, und mehrfach wurden Angaben über solche Isomerien gemacht, die aber fast alle späterhin widerlegt oder anders gedeutet werden konnten. Nur zwei Beobachtungen lassen sich augenblicklich namhaft machen, welche die Frage berühren. Doch auch diese sind nicht geeignet, sie völlig zu entscheiden.

Die erste Beobachtung betrifft den Schwefel. Es wurde schon gesagt (§. 321), dass zwei gleich zusammengesetzte Sulfinjodide, z. B. das Diäthylmethylsulfinjodid aus $S(C_2H_5)_2$ und CH_3J, und das Aethylmethyläthylsulfinjodid aus $S(C_2H_5)(CH_3)$ und C_2H_5J, verschiedene Eigenschaften haben. Daraus würde aber folgen, dass das zuletzt hinzugekommene Alkoholradical anders gebunden ist als die ersten beiden. Die Valenzen des Schwefels müssten verschieden sein, vorausgesetzt, dass man von molecularer Aneinanderlagerung absieht (§. 319). Jene Verbindungen sind aber schwer zu reinigen. Ihre Verschiedenheit ist nicht an ihnen selbst, sondern an Doppelverbindungen, welche die entsprechenden Chloride mit Chlormetallen bilden, z. B. an $S(C_2H_5)_2(CH_3)Cl + PtCl_4$, nachgewiesen

worden. Dieselbe zeigt sich wesentlich in der Krystallform, dem Schmelzpunkte etc., weniger in den chemischen Eigenschaften. Es wäre daher möglich, dass man einen Fall sogenannter physikalischer Isomerie vor sich habe, die nicht durch ungleiche Constitution der chemischen Molecüle, sondern durch verschiedenartige Aneinanderlagerung gleichartiger Molecüle zu Krystallaggregaten bedingt ist (§. 353). Die Verschiedenheit der Valenzen des Schwefels bleibt daher immer noch zweifelhaft.

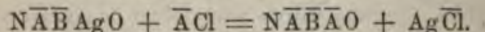
Die andere Beobachtung bezieht sich auf den Stickstoff; sie lehrt noch deutlicher, auf welchen Wegen die behandelte Frage entschieden werden könnte. Man kennt eine Verbindung dieses Elementes, welche ein Atom Sauerstoff enthält neben den Bestandtheilen des Ammoniaks, das Hydroxylamin, NH_3O. Die Constitution des Hydroxylamins kann durch die Formeln $O{=}N{\lessgtr}\begin{smallmatrix}H\\H\\H\end{smallmatrix}$ oder $N{\lessgtr}\begin{smallmatrix}H\\H\\OH\end{smallmatrix}$ ausgedrückt werden, je nachdem man darin den Stickstoff drei- oder fünfwerthig annimmt. Für die letztere Formel spricht der Umstand, dass das Hydroxylamin sich noch mit Säuren direct verbindet, wie das Ammoniak. Nun hat das Hydroxylamin mit dem Ammoniak auch die Eigenschaft gemein, dass die drei darin enthaltenen H sich durch organische Radicale ersetzen lassen. Denkt man sich zwei verschiedenartige Radicale eingeführt, so würde nach der ersten Formel keine Isomerie möglich sein, wenn alle Valenzen des Stickstoffs gleich sind; nach der zweiten Formel dagegen wären zwei gleich zusammengesetzte Verbindungen mit ungleichen Eigenschaften denkbar, nämlich, wenn z. B. zweimal ein Radical A und einmal ein Radical B für H substituirt wird, die Verbindungen, welche den Formeln entsprechen $N{\lessgtr}\begin{smallmatrix}A\\A\\OB\end{smallmatrix}$ und $N{\lessgtr}\begin{smallmatrix}A\\B\\OA\end{smallmatrix}$. Die Beobachtung constatirte aber nicht nur zwei, sondern mindestens drei deutlich verschiedene isomere Verbindungen solcher Art.

Die Versuche wurden mit den Radicalen der Benzoësäure (Benzoyl, $C_7H_5O = \overline{B}$) und der Anissäure (Anisyl, $C_8H_7O_2 = \overline{A}$) angestellt. Chloranisyl und Chlorbenzoyl ersetzen unmittelbar erst ein, dann zwei H in dem Hydroxylamin durch Austausch, z. B nach den Gleichungen:



$$NH_3O + \overline{A}Cl = N\overline{A}H_2O + HCl$$
$$N\overline{A}H_2O + \overline{B}Cl = N\overline{A}\overline{B}HO + HCl.$$

Die so entstehenden Verbindungen sind Säuren, d. h. das dritte H tauscht sich leicht gegen Metalle aus, z. B. gegen Silber, und an Stelle von Ag kann alsdann durch weitere Einwirkung der Säurechloride ein drittes Radical in die Verbindung gebracht werden, z. B.:



$$N\overline{A}\overline{B}AgO + \overline{A}Cl = N\overline{A}\overline{B}\overline{A}O + Ag\overline{Cl}.$$

Zweimal Anisyl und einmal Benzoyl können demnach in dreifach verschiedener Reihenfolge eingeführt werden, je nachdem man Benzoyl für das erste, für das zweite oder für das dritte Wasserstoffatom substituirt. Man erhält so drei gleich zusammengesetzte Hydroxylaminderivate, die man schematisch durch die Formeln $N\overline{B}\overline{A}\overline{A}O$, $N\overline{A}\overline{B}\overline{A}O$ und $N\overline{A}\overline{A}\overline{B}O$

bezeichnen kann. Dieselben sind isomer, keine ist mit der anderen identisch. Wie sie auf verschiedenen Wegen entstanden sind, so unterscheiden sie sich auch durch Schmelzpunkt und Krystallform ihrer Salze und Doppelsalze, und mit eben solcher Bestimmtheit durch ihr ungleiches Verhalten gegen dieselben chemischen Einwirkungen. Verdünnte Salzsäure z. B. ersetzt in jeder der drei Isomeren das zuletzt eingeführte Säureradical, welches als Chlorid austritt, wieder durch Wasserstoff. Hierbei verhalten sich demnach die beiden ersten Verbindungen $N\bar{B}\bar{A}\bar{A}O$ und $N\bar{A}\bar{B}\bar{A}O$ gleich, sie geben Anisyl ab; die dritte aber verliert Benzoyl. In ihrem Verhalten gegen Kalilauge unterscheiden sich die beiden ersten Verbindungen ebenso scharf. Die eine, $N\bar{B}\bar{A}\bar{A}O$, verliert Anisyl, die andere, $N\bar{A}\bar{B}\bar{A}O$, aber Benzoyl.

Diese sicher und sorgfältig festgestellten Resultate machen es sehr wahrscheinlich, dass in den Hydroxylaminderivaten die einzelnen Valenzen des Stickstoffs verschieden wirken; sie werden durch diese Annahme am einfachsten und vollständigsten erklärt. Allein es darf nicht übersehen werden, dass andere Erklärungen nicht völlig ausgeschlossen sind und dass es bisher noch nicht gelungen ist, trotz vielfacher Versuche, analoge isomere Verbindungen des Stickstoffs mit sicher bekanntem Moleculargewicht (die Hydroxylderivate sind nicht unzersetzt flüchtig) und von einfacherer Zusammensetzung als jene Hydroxylaminderivate darzustellen.

Die Frage nach der Gleichheit oder Verschiedenheit der einzelnen Valenzen eines und desselben Elementes muss daher trotz aller Bemühungen noch als eine offene betrachtet werden.

347. Gleichwohl wäre es von grösstem Interesse, diese Frage entschieden zu sehen, zur Klärung unserer noch sehr unvollkommenen Vorstellungen über das Wesen der Valenz. Wäre die Verschiedenheit der einzelnen Valenzen eines mehrwerthigen Elementes erwiesen, so müsste man als wahrscheinlich annehmen, dass durch die Eigenschaften der Atome dieses Elementes nicht nur die Anzahl anderer Atome, die höchstens festgehalten werden können, sondern auch der Ort in dem Raume um jenes Atom, wo jedes gebundene Atom seinen Platz findet, bestimmt sei. Man müsste sich denken, dass die Kräfte, welche das Atom ausübt, in eine gewisse Anzahl von Punkten oder Richtungen sich concentrirten, so dass an anderen Punkten oder nach anderen Richtungen keine merkliche Wirkung stattfindet, und dass in den einzelnen Punkten oder nach den einzelnen Richtungen die Wirkung verschieden sei. Man hat mehrfach versucht, derartige Vorstellungen auszuarbeiten. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, dieselben befriedigend und fruchtbringend zu gestalten.

348. Solche specialisirte Hypothesen würden auch dem heutigen Stande unserer Kenntnisse, so weit dieselben wohl begründet sind, in unberechtigter Weise vorgreifen. Nach Allem, was in den vorangehenden Paragraphen erörtert wurde, geht schon die Annahme, dass jedes Elementaratom eine begrenzte Anzahl von Valenzen als unveränderliche Grundeigenschaft besitze, weiter als die Erfahrung bis heute verlangt.

Die ursprüngliche Ansicht, dass alle Valenzen, die ein Element

äussern könne, auch stets gesättigt sein müssen, hat sich schon bei den Kohlenstoffverbindungen als unhaltbar erwiesen (§. 293). Der Kohlenstoff äussert allerdings in der grössten Mehrzahl seiner Verbindungen denselben chemischen Werth. Aber wie sich herausgestellt hat, muss dies als eine Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs betrachtet werden, welche sich nicht bei allen Elementen wiederfindet. Denn bei anderen Elementen, z. B. bei Stickstoff, Schwefel, Jod etc. ist es mindestens sehr wahrscheinlich (§. 330 ff.), dass der chemische Werth in gleich zahlreichen Verbindungen verschieden gross ist. Die ungesättigten Verbindungen können daher nicht mehr als Ausnahmen gelten.

Ferner ergab sich, dass diejenigen Verbindungen des Kohlenstoffs und anderer Elemente, welche zweifellos freie Valenzen enthalten müssen, wenn der chemische Werth als constant anzusehen ist, sich in keiner Weise thatsächlich unterscheiden von den scheinbar ungesättigten Verbindungen, in welchen durch mehrfache Bindung die Sättigung aller Valenzen denkbar ist. Freie Valenzen sind daher durch empirische Kennzeichen nicht nachzuweisen. Die Grenze zwischen ungesättigten und normalen Verbindungen, welche durch die Annahme eines constanten chemischen Werthes gezogen wird, lässt sich durch Beobachtung nicht auffinden (§§. 309 bis 311).

Als feststehend kann man betrachten, dass alle Elemente in mehr oder minder ausgedehnten Reihen von Verbindungen, welche durch Substitution und Austausch aus einander entstehen, dieselbe Valenz äussern. Aber manche Elemente bilden mehrere solche Reihen, in welchen ihr chemischer Werth verschieden ist. Die Valenz eines Elementaratomes erscheint daher nicht immer als eine constante Grösse; sie lässt sich eher als eine Function ansehen, welche durch die Natur der gebundenen Bestandtheile und die Bedingungen, unter welchen die Verbindung besteht und entsteht, mitbestimmt wird (§. 335 ff.); und keine bekannte Thatsache beweist überzeugend, dass die Werthe dieser Function, die man bisher beobachtet oder angenomman hat, nicht überschritten werden können.

Wir sahen hingegen, dass manche Elementaratome unter Umständen völlig unverbunden existiren können (§. 336), so dass sämmtliche Valenzen ungesättigt oder verschwunden erscheinen, und ferner, dass im Allgemeinen die Stärke der chemischen Anziehung gegen die sättigenden Bestandtheile abnimmt, je höher ein Element gesättigt ist (§. 337). Daher ist es wohl verständlich, dass im Allgemeinen die Valenz begrenzt erscheint, aber es bleibt auch nicht ausgeschlossen, dass unter besonders günstigen Umständen Werthe erreicht werden, welche über das gewöhnlich beobachtete Maass hinausgehen. Da ein Wechsel der Valenz möglich ist, so kann ein bestimmter chemischer Werth nur willkürlich als Maximum angenommen werden.

Der chemische Werth, d. h. der Anzahl von Atomen, welche mit einem Elementaratom in unmittelbarer Verbindung stehen, kann jedenfalls nur eine ganze endliche Zahl sein. Die Atomverkettungslehre ist daher nur auf Verbindungen nach festen Verhältnissen anwendbar. Es bleibt nur noch die Frage übrig, ob der Zusammenhalt aller Verbindungen nach festen Gewichtsverhältnissen durch Atomverkettung zu erklären sein wird.

349. Die Annahme einer unveränderlichen Grenze der Valenz nöthigte, die nach festen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindungen in normale und Molecularverbindungen zu scheiden. Die Beobachtung gestattet jedoch auch diese Unterscheidung nach rein empirischen Merkmalen nicht durchzuführen (§. 312 ff.). Wenn überhaupt zwei derartig verschiedene Classen von Verbindungen bestehen, so giebt es jedenfalls zahlreiche Verbindungen, welche mit Sicherheit sich nicht zu der einen oder anderen Classe stellen lassen, so dass die Grenze völlig verwischt erscheint.

Das Gebiet der Molecularverbindung hat sich im Laufe der Entwickelung unserer theoretischen Ansichten unverkennbar stetig verkleinert. Fast muss es scheinen, als sei der Gedanke der Molecularverbindungen nur noch ein Rest dualistischer Ansichten, der zum Verschwinden bestimmt ist. Zur Zeit der Herrschaft des Dualismus wurden alle chemischen Verbindungen aus mehr als zwei Elementen durch Aneinanderlagerung näherer Bestandtheile erklärt, welche selbständig existiren können und auch in ihren Verbindungen eine gewisse Selbständigkeit bewahren, ganz ähnlich wie unsere heutigen Molecularverbindungen aufgefasst werden. Die einheitliche Auffassung brach sich zuerst Bahn bezüglich der einfachen Sauerstoffsalze in der Wasserstoffsäurentheorie (§. 233). Als man danach die mehrbasischen Säuren und deren Eigenschaften kennen lernte (§. 234), war es möglich, die sauren Salze derselben, die vorher aus neutralem Salze und Säure zusammengesetzt schienen, als einheitliche Verbindungen anzusehen. Die Typentheorie (§. 237), gestützt auf die Substitutionserscheinungen, verlieh der einheitlichen Auffassung allgemeineren Ausdruck und erweiterte deren Anwendbarkeit namentlich auf neu entdeckte complicirte Verbindungen, wie z. B. die Ammoniakderivate. Die Lehre von der Atomverkettung und dem chemischen Werth endlich (§. 246 ff.) liess die Grundlage der Einheit des chemischen Molecüls hervortreten, stellte aber dadurch zugleich den Gegensatz zur älteren Lehre in das hellste Licht. Jetzt erst erhob sich die Frage, ob die neue Ansicht auf alle chemischen Verbindungen anwendbar sei, welche von der Atomverkettungslehre in ihrer ursprünglichen einfachsten Gestalt verneinend beantwortet wurde, und es entstand der Begriff der Molecularverbindungen, wie wir ihn heute kennen. Aber diejenigen Stoffe, welche zuerst die Meinung wachriefen, dass manche chemische Verbindungen kein einheitliches Molecül, sondern eine Aneinanderlagerung mehrerer selbständiger Molecüle, als kleinste Theilchen enthielten, die Verbindungen vom Typus des Salmiaks, wurden auch zuerst wieder von den Molecularverbindungen losgetrennt und zu den normalen Verbindungen gestellt.

Das Gebiet der Molecularverbindungen blieb danach vorzugsweise bei den festen nichtflüchtigen Verbindungen der anorganischen Chemie zu suchen, wo am längsten noch der Dualismus herrschte. Als man anfing, hier die neue Lehre auszudehnen, zeigte sich bald, dass sehr viele Verbindungen, die anscheinend moleculare waren, wohl durch Atomverkettung erklärbar seien, so namentlich die complicirteren sauerstoffhaltigen salzartigen Verbindungen, besonders die basischen und sauren Salze, die vordem aus neutralem Salz und sauren oder basischen Oxyden zusammengesetzt erschienen, und die Sauerstoffdoppelsalze (§. 325). Es dürfte kaum eine derartige Sauerstoffverbindung übrig bleiben, deren Zusammenhalt, abgesehen von dem sogenannten Krystallwasser, nicht durch Atomverkett

erklärt werden könnte. Diese Verbindungen genügen sämmtlich den Bedingungen, welche die normalen Verbindungen nothwendig erfüllen müssen. Die Anzahl der darin enthaltenen einwerthigen Elemente überschreitet nicht die Grenze, welche durch die Zahl und den wahrscheinlichsten chemischen Werth der mehrwerthigen Bestandtheile bestimmt wird (§. 250). Wenn man aber für den chemischen Werth dieselben Zahlen einsetzt, so fallen unter dasselbe Kriterium noch eine grosse Anzahl anderer complicirt zusammengesetzter Stoffe, die man sonst als Molecularverbindungen anzusehen geneigt sein könnte, z. B. die Cyan-, Amin- und Nitroverbindungen von Eisen, Kobalt und Platin, für welche man in der That ausführliche Constitutionsformeln aufzustellen versucht hat. Alle solche Verbindungen müssen ausser Betracht bleiben, wenn die Frage aufgeworfen wird, ob man nothwendig die Existenz von Molecularverbindungen anerkennen müsse. Denn jenes der Theorie entnommene, auf den chemischen Werth gegründete Kriterium ist das einzig strenge, da alle bekannten positiven empirischen Kennzeichen eine bestimmte Grenze nicht setzen. Von diesem Standpunkte aus bleiben aber, neben mehr vereinzelten Verbindungen, im Wesentlichen nur die Halogendoppelverbindungen und die Krystallwasserverbindungen übrig, die ohne weitergehende Annahmen nicht durch Atomverkettung zu erklären sind. Auf diese Verbindungen wird sich in Zukunft die Aufmerksamkeit wenden müssen und Fingerzeige sind wohl schon erkennbar, die eine Erklärung derselben durch Atomverkettung möglich erscheinen lassen, ohne Heranziehung wesentlich neuer Gesichtspunkte.

350. Die Halogendoppelsalze sind fast so zahlreich als die Sauerstoffsalze und haben mit denselben sehr häufig unverkennbare Analogien, die man früher mehr beachtete als heute. Man kann darin gewöhnlich, neben Chlor, Brom, Jod und Fluor (auch Cyan) statt Sauerstoff, zwei andere Bestandtheile von mehr oder minder entgegengesetztem chemischem Charakter unterscheiden. Als positive Bestandtheile kommen hauptsächlich die einwerthigen Elemente Wasserstoff, die Alkalimetalle und Silber in Betracht. Als negative Bestandtheile functioniren dieselben Elemente, die auch mit dem Sauerstoff Säuren bilden, z. B. Bor in $NaFl + BFl_3$, Silicium in $2KFl + SiFl_4$, Arsen in $KFl + AsFl_5$, Sb in $2KCl + SbCl_5$, Wismuth in $2KCl + BiCl_3$ oder $HJ + BiJ_3$ etc.; häufig auch Elemente, deren Oxyde nur sehr schwache Säuren sind, z. B. Zinn in $2KCl + SnCl_4$, Platin in $2KCl + PtCl_4$, oder Gold in $NaCl + AuCl_4$. In manchen solcher Doppelverbindungen sind auch Metalle enthalten, die nicht, oder doch in den entsprechenden Oxydationsstufen nicht, Sauerstoffsäuren bilden können, z. B. Eisen in $2KFl + FeFl_2$ und $2KCl + FeCl_3$, oder Quecksilber in $KCl + HgCl_2$ und $2KJ + HgJ_2$, Kupfer in $2KCl + CuCl_2$, Magnesium in $2KBr + MgBr_2$, oder endlich selbst die gewöhnlich einwerthigen stark positiven Metalle, z. B. in $2KJ + AgJ$, oder $HFl + NaFl$. Zuweilen findet man auch neben den Halogenen zwei Elemente, die in ihren Sauerstoffverbindungen beide vorwiegend negative Functionen haben, z. B. $JCl + PCl_5$, $SbCl_5 + SCl_4$ etc. Berücksichtigt man, dass der chemische Charakter mancher Elemente den Halogenen gegenüber sich wohl etwas anders äussern kann, als dem Sauerstoff gegenüber, so erkennt man in den vorstehenden Beispielen den vollkommenen Parallelismus mit den

Sauerstoffsalzen, welcher die zeitweilig übliche Bezeichnung jener Doppelverbindungen als Chlorosalze (Bromosalze etc.) rechtfertigt. Als weitere Abtheilung der Salze würden noch die Schwefeldoppelverbindungen oder Sulfosalze hinzukommen.

Nach dualistischer Ansicht, mit Benutzung der alten Aequivalentgewichte, konnte allen diesen Verbindungen analoge Constitution zuerkannt werden. Aber die Valenzlehre hat die Analogie gestört. Nur die Verbindungen des zweiwerthigen Sauerstoffs und Schwefels konnten durch Atomverkettung erklärt werden. Die Chlorosalze und die entsprechenden Salze der anderen Halogene blieben als dualistisch zusammengesetzte Molecularverbindungen zurück.

Nun würde der atomistische Zusammenhalt aller solcher Halogenverbindungen erklärlich sein, wenn man sich darin die Halogene mehrwerthig wirkend vorstellen dürfte. Allein die früher angeführten Gründe sprechen für die Mehrwerthigkeit der Halogene nur in ihren Verbindungen mit dem negativen Sauerstoff (§. 331 ff.), nicht mit den positiven Metallen. Jene Erklärung ist daher nicht sehr wahrscheinlich. Sie könnte höchstens für einige Doppelverbindungen des Fluors, z. B. $HNaF_2$, gerechtfertigt scheinen, weil die Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure selbst bei niedriger Temperatur auf die Molecularformel H_2F_2 und auf die Zweiwerthigkeit des Fluors hinweist (§. 300).

Eine andere Erklärung scheint aber allgemeiner anwendbar zu sein. Wir sahen an dem Beispiel des Salmiaks und der Sulfine (§. 339), dass ein Element zur Aeusserung eines grösseren chemischen Werthes angeregt werden kann, wenn ein Bestandtheil hinzutritt, dessen chemischer Charakter entgegengesetzt ist dem der schon gebundenen Bestandtheile. Die Zusammensetzung der Halogendoppelverbindungen lässt aber ausnahmslos die Deutung zu, dass die Verbindungsfähigkeit eines Elementes durch Hinzutritt eines positiveren Bestandtheiles grösser geworden sei, als sie gegen die negativen Halogene allein war, und dass dadurch jene Doppelverbindungen in ähnlicher Weise sich bilden wie der Salmiak aus NH_3 und HCl.

In einigen der oben angeführten Beispiele würde diese Erklärung bezüglich des chemischen Werthes nichts beanspruchen, was nicht schon aus anderen Gründen wahrscheinlich ist. Wismuth und Antimon können fünfwerthig wirken und in den Verbindungen $KCl + BiCl_3$ oder $BiCl_4K$ und $KCl + SbCl_3$ oder $SbCl_4K$ wird dieser Werth nicht überschritten, wenn man dieselben dem Salmiak, NH_4Cl, analog durch Atomverkettung zusammengehalten ansehen will. Platin und Eisen gehören in den Atomgewichtsperioden zu der achten Gruppe, in welcher man unter günstigen Umständen Achtwerthigkeit erwarten kann (§. 217). Diese würde aber genügen, um die Verbindungen $2KCl + PtCl_4$ oder $PtCl_6K_2$, $2KFl + FeFl_2$ oder $FeFl_4K_2$ und selbst $4KCl + Fe_2Cl_6$ oder $Fe_2Cl_{10}K_4$ zu erklären.

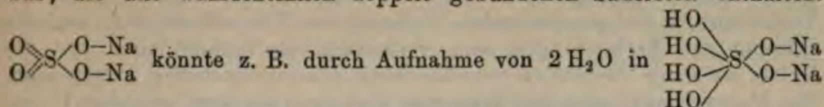
In den meisten anderen Fällen müsste man jedoch annehmen, dass die Anregung durch den Gegensatz der sättigenden Bestandtheile den chemischen Werth über das Maass hinaus erhöht, welches gleichartigen Bestandtheilen gegenüber eingehalten wird. Magnesium und Quecksilber müssten vierwerthig sein in $MgCl_3K$ und HgJ_3K, und sechswerthig in $MgBr_4K_2$ und $HgCl_4K_2$, Kupfer sechswerthig in $CuCl_4K_2$, Zinn achtwerthig in $SnCl_6K_2$, Gold und selbst Silber fünfwerthig in $AuCl_4H$ und

AgJ_3K_2 etc. Bei Wismuth, Arsen und Antimon würde auch die Fünfwerthigkeit nicht immer ausreichen. Um z. B. $BiCl_5K_2$, $SbCl_5K_2$, $AsFl_7K_2$ zu erklären, müssten diese Elemente sieben- oder neunwerthig angenommen werden. In allen diesen Beispielen äussert sich die grössere Verbindungsfähigkeit aber nur, wenn Kalium (oder andere positiven Bestandtheile) gleichzeitig mit Chlor, Fluor etc. eintreten, nicht gegen die Halogene allein.

Der chemische Werth wurde bisher stets womöglich aus Verbindungen von einfachster Zusammensetzung abgeleitet, in welchen die sättigenden Bestandtheile von einerlei Art (H, Cl, O etc.) waren. Verbindungen, die nur zwei Elemente enthalten, zeigen aber nur in wenigen Ausnahmefällen, wie KJ_3, JCl_3 etc., ein höheres Verbindungsvermögen, als der normale chemische Werth erlaubt. Man könnte dagegen im Anschluss an die obigen Betrachtungen noch sehr zahlreiche andere Fälle anführen, welche darauf hindeuten, dass das Verbindungsvermögen der Elemente vergrössert erscheint in Verbindungen, die mehrerlei verschiedenartige Bestandtheile enthalten. Die Verbindungen des Phosphors, PCl_6J, PCl_3Br_4, PCl_3Br_6, zeigen z. B., dass ein ausgesprochener Gegensatz nicht nöthig ist, dass vielmehr die Verschiedenheit zwischen Chlor, Brom und Jod hinreicht, um die Verbindungsfähigkeit gegen zwei dieser Elemente grösser zu machen als gegen jedes einzelne. Wollte man demnach als allgemeinen Grundsatz anerkennen, dass der chemische Werth der Elemente gegen ungleichartige sättigende Bestandtheile grösser sein könne als gegen gleichartige, so wäre eine grosse Zahl der Verbindungen, die heute als moleculare angesehen werden, durch Atomverkettung erklärbar. Es bliebe nur im einzelnen Falle noch festzustellen, welche Elemente, zu höherer Valenz angeregt, den Zusammenhalt vermitteln, und die Grenzen zu bestimmen, bis zu welchen die Valenz unter gegebenen Umständen gesteigert werden kann.

351. Bemerkenswerther Weise lässt sich auch die Aufnahme von Krystallwasser nach demselben Grundsatze erklären. Wir wissen, dass ungesättigte Verbindungen häufig H und OH, d. h. die Bestandtheile des Wassers aufnehmen, oder dass ungesättigte Verbindungen entstehen durch Austritt von H und OH als H_2O (§. 276). Wollte man annehmen, dass auch das sogenannte Krystallwasser nicht als Wasser, sondern in Wasserstoff und Hydroxyl zerlegt gebunden wird, so würde nach jenem Grundsatze erklärlich sein, dass durch die verschiedene Natur dieser Bestandtheile die Verbindungsfähigkeit weiter angeregt wird, als nach anderen Erfahrungen an einfacheren Verbindungen zu erwarten ist. Nach der grossen Zahl der Krystallwasserverbindungen zu urtheilen, muss die Anregung zu höherer Valenz durch gleichzeitigen Eintritt von H und OH bei sehr vielen Elementen wirksam sein. Man muss übrigens auch in diesem Falle nicht überall eine ungewöhnlich hohe Valenz in Anspruch nehmen. Es genügt vielmehr häufig die vollständigere Ausnutzung des chemischen Werthes, um die Bindung eines Theiles des Krystallwassers in vielen Salzen zu erklären. Wo z. B. Sauerstoff doppelt gebunden ist, könnte durch Lösung der doppelten Bindung Platz frei werden, um H und OH festzuhalten. Für manche Kohlenstoffverbindungen, die Wasser aufnehmen können, ist diese Auffassung bereits in §. 294 besprochen worden.

Dieselbe wäre aber auch z. B. auf die Nitrate oder die Sulfate anwendbar, die alle wahrscheinlich doppelt gebundenen Sauerstoff enthalten.



$O_2 \gg S \ll (O{-}Na)_2$ könnte z. B. durch Aufnahme von $2\,H_2O$ in $(HO)_4 \gg S \ll (O{-}Na)_2$

übergehen, wodurch die Bindung von zweien der zehn Krystallwassermolecüle des Glaubersalzes erklärt würde. — Eine andere Art, wie H_2O in dem Molecül der Sulfate zweiwerthiger Metalle gebunden sein kann (als sogenanntes Halhydratwasser), ist in §. 327 erwähnt.

Die theoretische Deutung der Krystallwasserverbindungen durch Atomverkettung erscheint daher gleichfalls nicht unmöglich, ohne dass man wesentlich neue Principien heranzuziehen hätte. Dazu kommt noch, dass sich in keiner anderen Classe von Molecularverbindungen die Grenze gegen die normalen Verbindungen so sehr durch Uebergänge verwischt zeigt wie hier (§§. 294, 315). Wir kennen überhaupt so sehr viele Verbindungen, welche die Bestandtheile des Wassers enthalten, weil Wasser bei fast allen chemischen Reactionen zugegen ist, und die grosse Beständigkeit des Wassers erklärt, dass die meisten dieser Verbindungen Wasser als Zersetzungsproduct abgeben, wenn sie selbst zerstört werden; es liegt kein zwingender Grund vor, in einem Theile derselben Molecularverbindungen des fertig gebildeten Wassers zu sehen.

352. Wenn man die Existenz von Molecularverbindungen als einer besonderen Classe annimmt, so stellen sich dieselben in die Mitte zwischen die eigentlichen chemischen Verbindungen und die Auflösungen und Absorptionen. Sie bilden sich einerseits durch Anziehung geschlossener Molecüle auf einander, durch eine Anziehung also, wie man sie auch zur Erklärung der Cohäsionserscheinungen im Allgemeinen und speciell zur Erklärung der chemischen Verbindung nach *veränderlichen Verhältnissen* annehmen muss. Andererseits muss man sich aber auch die kleinsten Theilchen der Molecularverbindungen geschlossen und gegen einander abgegrenzt denken, weil die Molecularverbindungen *nach festen Verhältnissen* zusammengesetzt sind. Der *molecularen* Anziehung muss daher in diesem Falle zugleich diejenige Wirkung zugeschrieben werden, welche für die *chemische* Anziehung im engeren Sinne, d. h. für die Anziehung *zwischen den Atomen*, charakteristisch ist, welche aber die Cohäsionskräfte sonst *nicht* hervorbringen. Wenn man sich letztere überhaupt von den chemischen Kräften wesentlich verschieden denkt, müsste man also zur Erklärung der Molecularverbindungen eine besondere Art von Cohäsionskräften annehmen.

Nach einer anderen Ansicht sind aber alle zwischen den kleinsten Theilchen der Körper wirksamen Kräfte desselben Ursprungs. Man kann sich in der That vorstellen, dass die *von den Atomen ausgehenden* Kräfte zunächst eine *begrenzte* Anzahl solcher Atome zu einem *geschlossenen* Molecül einer Verbindung nach festen Verhältnissen zusammenhalten, dass aber auch die Atome *verschiedener Molecüle* nicht gänzlich ohne Wirkung auf einander sind. Durch die Resultirende derjenigen Atomkräfte, welche über das Molecül hinaus wirken, wären danach die Cohäsionserscheinungen im Allgemeinen zu erklären: die Kry-

stallisation, wo jene Kräfte eine Orientirung der Theilchen bewirken; die verschiedenen Aggregatzustände, je nach der Intensität jener Kräfte im Verhältniss zu der zerstreuenden Wirkung der Wärmebewegung; und die Bildung von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, wo die Kräfte zwischen Molecülen verschiedener Zusammensetzung thätig sind. Die Molecularverbindungen hätte man sich dann als eine besondere Classe der eigentlichen chemischen Verbindungen zu denken, dadurch charakterisirt, dass sich ihre Molecüle in zwei oder mehr kleinere Molecüle zerlegen lassen, welche mit annähernd derselben Constitution auch für sich allein bestehen können. Eine scharfe Grenze zieht diese Vorstellung nur da, wo sie sich auch durch die Beobachtung zu erkennen giebt, nämlich zwischen den Verbindungen nach festen und denjenigen nach veränderlichen Verhältnissen.

353. Auf die Cohäsionskräfte weist noch eine andere Erscheinung hin, welche zur Constitutionslehre und der Theorie der Molecularverbindungen in Beziehung steht — die sogenannte physikalische Isomerie.

Die Constitutionslehre erklärt befriedigend alle bekannten Fälle eigentlich chemischer Isomerie; die Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Moleculargewichte beruht meistens auf der ungleichen Verkettung der Atome. Ausserdem können Unterschiede in dem chemischen Verhalten procentisch gleich zusammengesetzter Verbindungen durch ungleiche Grösse der Molecüle, durch Polymerie bedingt sein. Nun erscheinen die chemischen Verschiedenheiten isomerer oder polymerer Verbindungen stets von Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften (der Dichte, der Krystallform, des Lichtbrechungsvermögens, der Schmelz- und Siedepunkte etc.) begleitet, aber sehr häufig findet man die physikalischen Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung auch da verschieden, wo sich chemische Unterschiede nicht mehr nachweisen lassen. Diese längst bekannte Erscheinung, die man früher gewöhnlich als Allotropie oder, wo es sich um verschiedene Krystallgestalten handelt, als Polymorphie bezeichnete, wird neuerdings mit Vorliebe physikalische Isomerie genannt.

Bei der Erklärung der physikalischen Isomerie kommt hauptsächlich die Frage in Betracht, ob man es mit Verschiedenheiten innerhalb der Molecüle oder nur mit verschiedener Anordnung derselben Molecüle zu thun habe. Die ungleiche Krystallgestalt, welche physikalisch isomere Verbindungen in der Regel zeigen, deutet zunächst auf eine verschiedene Anordnung der Molecüle hin, und alle Verschiedenheiten der physikalischen Eigenschaften, die mit der Krystallform zusammenhängen (ob einfache oder Doppelbrechung stattfindet, ob die doppeltbrechenden Krystalle einaxig oder zweiaxig sind, ferner auch ungleiche Dichte, ungleiche Wärmeausdehnung etc.), lassen sich ungezwungen durch dieselbe Ursache erklären. Auf eine verschiedene Anordnung derselben Theilchen können auch die meisten Unterschiede zurückgeführt werden, welche man an chemisch identischen Stoffen im amorphen und im krystallinischen Zustande beobachtet. Man kann sich vorstellen, dass bei der regellosen Aneinanderlagerung der Molecüle, wie sie im

amorphen Zustande anzunehmen ist, der Raum weniger vollständig erfüllt werde als bei regelmässiger Lagerung in Krystallen. Daher ist das specifische Gewicht und die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen im Allgemeinen geringer im amorphen als im krystallinischen Zustande (§. 361).

Von den chemisch-isomeren Verbindungen unterscheiden sich die physikalisch-isomeren Modificationen besonders deutlich, wenn man die Bedingungen ihrer Entstehung und Umwandlung ins Auge fasst. Chemisch-isomere Verbindungen werden im Allgemeinen durch verschiedene chemische Processe erzeugt. Manchmal bilden sich bei demselben Vorgange gleichzeitig mehrere Isomere; aber nur verhältnissmässig selten kann durch rein physikalische Einwirkung eine oder die andere isomere Verbindung hervorgebracht oder eine in die andere umgewandelt werden. Die Entstehung physikalisch-isomerer Modificationen hängt dagegen wesentlich von den physikalischen Umständen, namentlich von der Temperatur ab, und in der Regel genügt die Abänderung derselben, um eine Modification in die andere übergehen zu lassen. Das Calciumcarbonat wird meistens in den rhombischen Formen des Arragonites erhalten, wenn dasselbe aus heisser Lösung eines Kalksalzes oder aus Kalkwasser bei Temperaturen über 90° abgeschieden wird; unter 30° bilden sich aber durch dieselben Reactionen rhomboëdrische Kalkspathkrystalle oder amorphe Kügelchen, die bald in rhomboëdrische Kryställchen übergehen. Die kleinen Arragonitkrystalle verwandeln sich gleichfalls allmälig in Kalkspath, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, aus welcher sie in hoher Temperatur abgeschieden wurden, und grössere Arragonitkrystalle zerspringen beim Erhitzen plötzlich in pulverförmige Massen von Kalkspathkryställchen. — Jodquecksilber krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen in quadratischen Formen mit rother Farbe; beim Erhitzen sublimirt dasselbe und setzt sich dabei in der gelben rhombischen Modification ab, die in gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig ist. Die gelben Krystalle werden gewöhnlich nach einiger Zeit von selbst, sicher beim Berühren mit einem harten, festen Körper roth. Die Umwandlung in die rothe quadratische Form pflanzt sich dabei von den Punkten aus, wo sie begonnen hat, rasch durch die ganze Masse der gelben Krystalle fort. Durch Temperaturerhöhung kann aber die Umwandlung aufgehalten und schliesslich sogar umgekehrt werden. Unter dem Mikroskop sieht man in einem Gemische der rothen und gelben Modification bald die eine, bald die andere sich ausbreiten, je nach der höheren oder niedrigeren Temperatur. — Ganz ähnlich verhalten sich die krystallinischen Modificationen des Schwefels zu einander. Aus kalten Lösungen erhält man den Schwefel gewöhnlich in rhombischen dicken Tafeln; aus geschmolzenem Schwefel bilden sich aber bei langsamem Erkalten spiessige Krystalle des monoklinen Systems, die nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur von selbst trübe werden und zu rhombischen Kryställchen zerfallen. Die rhombischen Krystalle verwandeln sich jedoch umgekehrt in die monokline Form, wenn sie erhitzt werden, wie unter dem Mikroskop an der entstehenden Trübung oder besser noch an der Farbenänderung dünner Blättchen im polarisirten Lichte zu erkennen ist.

Sehr bemerkenswerthe Beispiele physikalischer Isomerie hat man an einigen organischen Verbindungen beobachtet. Die chemisch identischen Modificationen derselben unterscheiden sich ausser der Krystallform namentlich durch ihren Schmelzpunkt. Das Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$, wird in zwei Modificationen erhalten, deren eine bei circa 26° schmilzt und wahrscheinlich monoklin krystallisirt, dem äusseren Habitus nach den Spaltungsstücken des Kalkspathes nicht unähnlich, während die andere rhombische Krystallform und den Schmelzpunkt circa 48° hat. Die Substanz siedet bei etwa 300° und das Destillat bleibt oft selbst bei Winterkälte flüssig; man kann daraus jedoch die eine oder die andere Modification erhalten, wenn man ein Krystallfragment derselben in die Flüssigkeit wirft. Zuweilen entsteht von selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Modification mit dem niedrigeren Schmelzpunkt, doch geht dieselbe immer nach einiger Zeit von selbst wieder in die höher schmelzende beständigere Modification über, besonders rasch bei Berührung mit einem Krystalle des letzteren. — In derselben Weise verhält sich die Bibrompropionsäure. Die beiden Modificationen derselben schmelzen bei circa 50° und bei circa 64°. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle der niedriger schmelzenden Modification als flache nahezu rechtwinkelige Tafeln, die meist strahlig zusammengewachsen sind, deutlich unterscheidbar von den rhombischen Formen der anderen Modification. Wird die geschmolzene Substanz, die unter dem Schmelzpunkt flüssig bleibt, mit Krystallen beider Modificationen gleichzeitig zusammengebracht, so wachsen beide weiter; wenn sich aber die verschiedenartigen Krystalle begegnen, so wächst die höher schmelzende Modification in die andere hinein, bis diese weniger beständige Form gänzlich in die beständigere umgewandelt ist. Aehnliche Beispiele kennt man noch mehrere, bei welchen immer die höher schmelzende Form als beständigere erscheint.

Die beschriebenen Umwandlungserscheinungen würden gleichfalls wohl verträglich sein mit der Annahme, dass die Verschiedenheit der physikalisch isomeren Modificationen auf ungleicher Anordnung gleichartiger Molecüle beruhe. Doch genügt diese Vorstellung nur für den festen Zustand. Einige Beobachtungen scheinen aber darauf hinzudeuten, dass physikalische Isomerie auch im flüssigen Zustande fortdauert, wo die regelmässige Ordnung der Molecüle aufgehoben ist. — Es wird angegeben, dass die niedriger schmelzenden unbeständigeren Modificationen der Benzophenone, der Bibrompropionsäure u. A. leichter von selbst entstehen, wenn die flüssigen Substanzen vorher hoch erhitzt waren. — Aus einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, die über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt war, scheiden sich manchmal bei gewöhnlicher Temperatur monokline statt der gewöhnlichen rhombischen Krystalle ab, und ebensolche monokline Schwefelkrystalle erhält man, wenn man die amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels, welche durch Schmelzen und rasches Abkühlen dargestellt werden kann, aus Chloroform oder Aether krystallisiren lässt. — Ferner gehört hierher die schon früher (§. 39) erwähnte Thatsache, dass es zwei Modificationen des Manganchlorürs, $MnCl_2 + 4H_2O$, giebt, und einige andere krystallwasserhaltige Salze, welche verschiedene Krystallform und zugleich verschiedene Löslichkeit besitzen. Nach solchen Beispielen muss man annehmen, dass physikalisch-isomere Modificationen auch im flüssigen und gelösten Zu-

stande unterschieden bleiben können und daraus folgt, dass die Ursache der Verschiedenheit nicht überall in der verschiedenartigen Aneinanderlagerung der Molecüle zu festen Aggregaten gesucht werden kann.

Zur Erklärung hat man sich vorgestellt, dass die Krystalle und die festen Aggregate überhaupt nicht unmittelbar aus den einfachen chemischen Molecülen aufgebaut, sondern dass zunächst mehrere dieser Molecüle in bestimmter Zahl mit einander verbunden seien, zu einer Art von Molecularverbindung, die auch im flüssigen Zustande bestehen bleibe und beim Erstarren die kleinsten gleichartigen Theile der festen Aggregate liefere. Durch die wachsende Zahl und durch verschiedene Gruppirung der Molecüle in diesen complicirteren Theilchen könnte alsdann die Verschiedenheit der physikalisch-isomeren Verbindungen hervorgebracht sein. Einen Anhaltspunkt für diese Vorstellung gewährt z. B. die Thatsache, dass der Schwefel im Gaszustande in zwei Modificationen existirt, die sich eben dadurch unterscheiden, dass das Molecül der einen aus drei Molecülen der anderen zusammengesetzt erscheint (S_2 und S_6, vergl. §. 167). Im Uebrigen fehlt aber die Grundlage zu einer thatsächlichen Bestätigung, da man im flüssigen und festen Zustande die Moleculargrösse bisher nicht bestimmen kann.

Eine andere Vorstellung ist schon bezüglich einer besonderen Art physikalischer Isomerie erwähnt worden. Wenn man auf die räumliche Lagerung der Atome innerhalb eines Molecüls Rücksicht nimmt, so ergiebt sich, dass unter Umständen dieselben Atome bei gleicher Verkettung auf zweierlei Art asymmetrisch gelagert sein können (§. 291), und diese Möglichkeit trifft man gerade bei solchen Verbindungen, die in der That in zwei Modificationen bekannt sind, welche sich jedoch wesentlich nur in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht unterscheiden. Die eine Modification dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, die andere nach links, und dieser Unterschied beruht vermuthlich auf der asymmetrischen Gestalt der betreffenden Molecüle, welche Gestalt es gestattet, an diesen Molecülen selbst rechts und links zu unterscheiden. — Die Substanzen, welche überhaupt auf die Polarisationsebene des Lichtes drehend einzuwirken vermögen, existiren meistens in einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Modification, und häufig unterscheiden sich diese beiden Modificationen auch äusserlich durch incongruente hemiëdrische Krystallformen, wie z. B. der Quarz, das Natriumchlorat, die Weinsäure etc. Daraus ist zu schliessen, dass sich die Molecüle der optisch verschiedenen Modificationen auch in ungleicher Art zu Krystallen ordnen, und auf die ungleiche Anordnung allein würde sich die physikalische Isomerie in den Fällen zurückführen lassen, wo die Wirkung auf das Licht im flüssigen Zustande, durch Auflösen, verschwindet, wie z. B. bei dem Natriumchlorat. Aber die Modificationen der Weinsäure und ihrer Salze z. B. zeigen noch in Lösung verschiedenes Verhalten gegen das polarisirte Licht, und manche flüchtige Stoffe, z. B. Terpentinöl, drehen noch als Gase die Polarisationsebene eines durchgehenden Lichtstrahles. Man ist daher genöthigt, zur Erklärung auf einen Unterschied innerhalb der Molecüle zurückzugreifen und dazu dient vortrefflich jene Vorstellung über die räumliche Lagerung der Atome in den Molecülen.

Man hat die Ansicht ausgesprochen, dass Verschiedenheiten in der räumlichen Lagerung der Atome eines Molecüls, bei gleicher Verkettung

dieser Atome, Unterschiede nicht nur der optischen, sondern auch anderer physikalischer Eigenschaften, bei wesentlich gleichem chemischem Verhalten bedingen könnten. Es mangelt daher nicht an Hypothesen, um die beobachteten Fälle sogenannter physikalischer Isomerie zu erklären, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass verschiedene Ursachen hier und da dieselbe Erscheinung hervorbringen. Aber es fehlt an Mitteln, thatsächlich zu bestätigen, welche Ursache der physikalischen Isomerie in den einzelnen Fällen wirklich zu Grunde liegt.

Von den chemischen Vorgängen.

Die Ursachen der chemischen Vorgänge.

354. In den vorangehenden Capiteln wurden hauptsächlich die chemischen Eigenschaften der Stoffe betrachtet. Die chemischen Vorgänge waren bisher nur soweit zu berücksichtigen, als sie dazu dienen, die chemischen Eigenschaften zu definiren. Den Inhalt des ganzen vorangehenden Abschnittes kann man daher zusammenfassend als chemische Statik bezeichnen. Die chemische Statik wird noch ergänzt durch den Inhalt der dritten Abtheilung dieses Bandes und durch einige Capitel dieses zweiten Abschnittes, welche sich mit Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften beschäftigen. Der folgende zweite Abschnitt soll aber eingehend die chemische Dynamik behandeln, d. h. die Lehre von den chemischen Veränderungen der Stoffe. Die chemischen Vorgänge selbst sammt den Ursachen, welche sie hervorrufen, und den Erscheinungen, welche sie begleiten, sollen jetzt näher betrachtet werden.

355. Die wichtigste Ursache chemischer Veränderungen ist die sogenannte chemische Verwandtschaft oder Affinität[1]), d. h. diejenige Kraft, welche man sich zwischen den Atomen wirkend denkt, und welche die Molecüle der chemischen Verbindungen vor und nach einer chemischen Reaction zusammenhält. Der chemischen Verwandtschaft schreibt man besonders alle diejenigen Vorgänge zu, bei welchen zwei oder mehr verschiedenartige Stoffe auf einander einwirken, sei es, dass sich dieselben mit einander verbinden, sei es, dass ein Stoff dem anderen Bestandtheile zuführt oder entzieht, oder dass die Stoffe einzelne Bestandtheile gegen einander austauschen. Die Affinität ist bei keinem chemischen Vorgange ganz unbetheiligt, aber daneben können, unterstützend oder entgegenwirkend, andere physikalische Agentien — mechanische Einwirkungen, Wärme, Elektricität, Licht — thätig sein. Die Wirkungsweise der physikalischen Agentien auf chemische Verbin-

[1]) Der Name „chemische Verwandtschaft“ oder „Affinität“, der einem längst verlassenen Vorstellungskreise entstammt, passt wenig in das heutige chemische Lehrgebäude. Dennoch wird der Ausdruck in herkömmlicher Weise fortgebraucht und kaum jemals ist ein anderer zum Ersatz vorgeschlagen worden.

dungen soll zunächst übersichtlich besprochen werden, ehe wir uns zu den chemischen Reactionen selbst wenden.

356. Durch Reibung, Stoss oder Schlag werden eine Reihe chemischer Verbindungen zur Zersetzung veranlasst, die dann meistens unter Explosion erfolgt. Die Verbindungen, welche durch solche mechanische Einwirkungen zersetzbar sind, werden daher gewöhnlich als Explosivstoffe bezeichnet. Bekannte Beispiele sind Knallquecksilber, Kaliumpikrat, Jodstickstoff, Silberoxalat, Nitroglycerin u. a. m.

Alle diese Stoffe erleiden dieselbe Zersetzung auch beim Erhitzen (§. 357). Man könnte daher vermuthen, dass die durch die mechanische Einwirkung erzeugte Wärme als unmittelbare Ursache der Zersetzung anzusehen sei. In manchen Fällen mag dies auch zutreffen. Wenn man z. B. Stickstoffoxydulgas in einen Stahlcylinder bringt und auf den beweglichen Stempel, welcher den Cylinder verschliesst, ein sehr schweres Gewicht fallen lässt, so zersetzt sich das Gas momentan vollständig in Stickstoff und Sauerstoff, und diese Zersetzung ist zweifellos eine Folge der plötzlichen starken Erhitzung der ganzen Gasmasse durch die Compression. Dagegen zersetzen sich z. B. Chlormonoxyd, Jodstickstoff oder Selenstickstoff schon durch solch geringe Erschütterungen, dass dabei kaum eine merkliche Erwärmung eintreten kann; die Zersetzung muss in diesen Fällen als unmittelbare Folge der mechanischen Einwirkung angesehen werden.

Die Zersetzung der Explosivstoffe erfolgt überdies in der Regel viel heftiger, wenn sie durch Schlag oder Stoss, als wenn sie durch Erhitzen hervorgerufen wird. Man kann sogar z. B. Schiessbaumwolle (Nitrocellulose) oder Dynamit (in Kieselerde aufgesaugtes Nitroglycerin) durch eine Flamme ohne Gefahr entzünden; die Stoffe brennen dabei ruhig ab, ohne Explosion. Durch Stoss eingeleitet, erfolgt jedoch die Zersetzung durch die ganze Masse auf einmal und bringt die gewaltigsten Sprengwirkungen hervor, selbst auf eine Unterlage, auf der jene Stoffe unbedeckt liegen.

Um die Explosion hervorzurufen, genügt ferner nicht jeder Stoss. Man kann auf eine Dynamitpatrone schwere Körper fallen lassen, welche dieselbe zerquetschen, ohne Gefahr einer Explosion. Sicher wirkt jedoch die Erschütterung, welche von einer selbst kleinen Menge eines anderen explodirenden Stoffes, z. B. von Knallquecksilber ausgeht, und zwar bewirkt eine solche Erschütterung die Explosion von Schiessbaumwolle oder von Nitroglycerin nicht nur in unmittelbarer Nähe, sondern unter Umständen auch auf grössere Entfernungen hin durch die Luft oder das Wasser, welche die Explosivstoffe umgeben. Nach manchen derartigen Beobachtungen scheint es, dass nicht nur die Heftigkeit des Stosses, sondern auch die Art der erregten Schwingungen in Betracht kommen.

Man muss nach alledem annehmen, dass wirklich durch grob mechanische Eingriffe der moleculare Bau gewisser chemischer Verbindungen erschüttert und zum Einsturz gebracht werden könne. Dies wird allerdings nur möglich sein bei Verbindungen, in deren Molecülen die Anordnung der Atome einem stabilen Gleichgewichte nicht entspricht, wo also die chemischen Kräfte selbst schon das Bestreben haben, aus den Bestandtheilen der bestehenden Verbindung einfachere beständigere Verbindungen zu bilden (vergl. §. 491). Denn man kann nicht annehmen, dass durch den mechanischen Eingriff selbst chemische Veränderungen

zu Stande kommen. Man muss sich vielmehr vorstellen, dass die chemischen Kräfte durch Anstoss oder Auslösung zur Wirksamkeit gebracht werden. Die merkwürdige Thatsache, welche sich in den besprochenen Erscheinungen äussert, dass es zu manchen chemischen Veränderungen eines Anstosses oder einer Auslösung der chemischen Kräfte bedarf, ist in mehrfacher Beziehung für die theoretische Chemie von hervorragender Bedeutung (§§. 340, 367, 489).

Die mechanische Einwirkung durch Reibung, Stoss oder Schlag kann nicht nur Zersetzung explosiver Verbindungen, sondern auch die Reaction mehrerer Stoffe auf einander hervorrufen. Als Beispiel möge die Entzündung des Phosphors an der Luft durch Reibung oder die Detonation eines Gemisches von Kaliumchlorat mit Schwefel und anderen brennbaren Stoffen durch Schlag genannt sein.

357. Sehr viele chemische Vorgänge können durch die Wärme hervorgerufen werden. Durch Erhitzen zersetzen sich alle die Stoffe, welche durch mechanische Mittel zu explosiver Zersetzung veranlasst werden, aber auch, langsam oder explosiv, sehr viele andere Verbindungen. Silberoxyd, Chlorplatin, Siliciumwasserstoff z. B. werden durch mässige Hitze schon in ihre Elemente zerlegt; ebenso Kaliumchlorat, Kupfernitrat, Ammoniumnitrat, Ameisensäure, Oxalsäure etc. in einfachere beständigere Verbindungen. — Die Wirksamkeit der Wärme nimmt deutlich mit steigender Temperatur zu. Die langsame Zersetzung, welche manche Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur schon erleiden, z. B. das Wasserstoffsuperoxyd, wird stets durch Erhitzen beschleunigt. Je höher die Temperatur, die man einwirken lässt, desto zahlreicher sind die Verbindungen, die zersetzt werden, und desto tiefer geht die Zersetzung. Bei hinreichend hohen Wärmegraden werden wahrscheinlich alle chemischen Verbindungen vollständig in ihre Elemente zerlegt werden.

Wo die Wärme Zersetzungen bewirkt, welche auch durch Stoss oder Schlag hervorgerufen werden können, muss man annehmen, dass ihre Wirkung gleichfalls eine auslösende sei, und in vielen anderen Fällen noch scheint das Erwärmen nur Anstoss gebend oder begünstigend zu wirken, während die Zersetzung selbst durch das Streben der chemischen Kräfte und im Sinne derselben sich vollzieht. In manchen Fällen erkennt man dagegen unmittelbar, dass die Erwärmung als hauptsächliche Ursache der beobachteten Zersetzung anzusehen ist, indem die Zersetzung beim Abkühlen wieder rückgängig wird, wenn die Producte derselben mit einander in Berührung bleiben. So wird z. B. der Salmiak, NH_4Cl, in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerlegt, welche Bestandtheile sich beim Abkühlen leicht und vollständig wieder zu Salmiak verbinden, oder Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5 H_2O$, in Wasserdampf und wasserfreies Kupfersulfat, welch' letzteres bei gewöhnlicher Temperatur begierig Wasserdampf anzieht, um wieder wasserhaltigen Vitriol zu bilden. Solche Zersetzungen gehen offenbar vor sich gegen den Sinn der chemischen Kräfte (durch Dissociation, §. 522). Denn durch die chemischen Kräfte kommt die Rückbildung zu Stande. Man muss nach den herrschenden Vorstellungen über das Wesen der Wärme annehmen, dass die Wärme stets den Zusammenhalt der bestehenden Verbindungen zu lösen bestrebt ist. Durch dieses Streben kann aber auch die zuerst besprochene auslösende Wirkung

der Wärme erklärt werden, welche die Wirksamkeit der chemischen Kräfte unterstützt (§. 531).

Diese auslösende und begünstigende Wirkung der Wärme ist nicht auf Zersetzungen beschränkt; sie erstreckt sich vielmehr, wie die tägliche Erfahrung im Laboratorium lehrt, auf chemische Vorgänge jeder Art, die äusserlich oft ganz entgegengesetzten Charakter haben. Die Auflösung fester Körper z. B. zeigt sich ebenso oft von der Temperatur abhängig, als die Ausfällung von Niederschlägen, die Absorption gasförmiger Bestandtheile ebenso oft, als die Entwickelung von Gasen. Dabei macht sich die zwiefältige Wirkungsweise der Wärme nicht selten durch den auffallenden Umstand bemerklich, dass eine Verbindung, deren Bildung durch Erhitzen erst veranlasst werden musste, sich bei noch höherer Temperatur wieder zersetzt, und zwar in dieselben Bestandtheile, aus denen sie entstanden ist. Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich erst bei höherer Temperatur, aber bei den höchsten zugänglichen Wärmegraden zersetzt sich der Wasserdampf wieder in Wasserstoff und Sauerstoff (vergl. §. 534).

Diese Eigenschaften der Wärme sind zu beachten, wenn man aus dem Eintritt oder Nichteintritt einer Reaction auf die Wirksamkeit der chemischen Kräfte Schlüsse ziehen will. Eine bestimmte chemische Reaction kann immer nur dann eintreten, wenn die herrschende Temperatur einerseits die Einwirkung der betheiligten Stoffe, andererseits aber auch das Bestehen der erwarteten Reactionsproducte gestattet. Ist die eine oder die andere dieser Bedingungen nicht erfüllt, so findet die Reaction nicht statt, auch wenn die chemischen Kräfte sie herbeizuführen streben.

In den folgenden Capiteln, wo die vielfachen engen und wichtigen Beziehungen zwischen thermischen und chemischen Erscheinungen ausführlich zu behandeln sind, werden die in diesem Paragraphen vorausgeschickten Andeutungen noch näher zu begründen sein.

358. Die Elektricität bewirkt in eigenthümlicher Weise die Zersetzung vieler chemischer Verbindungen, wenn man durch dieselben im geschmolzenen Zustande oder durch ihre Lösungen den galvanischen Strom gehen lässt. Die Bestandtheile der zerlegten Verbindungen scheiden sich dabei räumlich getrennt an den Elektroden ab, welche den Strom ab- und zuleiten. Die Trennung erfolgt gegen den Widerstand der chemischen Kräfte; denn in Berührung gebracht verbinden sich die Bestandtheile in der Regel wieder leicht zur ursprünglichen Verbindung. Man kann z. B. durch den galvanischen Strom Chlorkalium in freies Chlor und metallisches Kalium zerlegen, welche sich unter geeigneten Umständen mit grösster Heftigkeit unter Feuererscheinung wieder zu Chlorkalium verbinden können. Die sogenannte Elektrolyse erscheint danach als das mächtigste Hülfsmittel zur Ueberwindung der chemischen Kräfte. — Näheres über die elektrolytischen Vorgänge ist in der ersten physikalischen Abtheilung dieses Bandes zu suchen.

Der elektrische Flammenbogen und die Funkenentladungen wirken in den meisten Fällen auf chemische Verbindungen allein durch die dabei auftretende hohe Temperatur. Die Wirkungen sind gewöhnlich dieselben, die auch durch Hitze hervorgebracht werden. Dass dies nicht überall der Fall ist, erklärt sich theilweise durch die sehr hohe Temper-

ratur des elektrischen Funkens und des Flammenbogens, welche durch andere Wärmequellen nicht erreichbar ist, und durch die sehr kurze Dauer der Erhitzung. Nur wenige Erscheinungen deuten vielleicht auf eine specifische Wirkung der Elektricität, so z. B. die Bildung von Verbindungen, welche durch geringe Erhitzung schon zerstört werden, die also nicht der hohen Temperatur des Funkens allein ihre Entstehung verdanken können. Sauerstoff wird durch elektrische Entladungen in Ozon verwandelt, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam und beim Erhitzen sehr rasch wieder in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht. Dieselbe Umwandlung wird auch durch die sogenannte stille Entladung bewirkt, wenn man den Sauerstoff zwischen zwei Leiter bringt, die in entgegengesetztem Sinne stark elektrisch geladen sind, aber nicht so stark, dass Funkenentladung eintreten muss. In diesem Falle kommt eine merkliche Erwärmung nicht zu Stande. Die eigenthümliche chemische Veränderung muss daher als eine rein elektrische Wirkung angesehen werden.

Der Magnetismus übt nach den bisherigen Erfahrungen keinen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Stoffe aus.

359. Das Licht veranlasst viele chemische Verbindungen sich zu zersetzen, die im Dunkeln unverändert bleiben. Eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd z. B. zersetzt sich nur im Lichte, indem sich oxalsaures Oxydulsalz ausscheidet und Kohlensäure frei wird. Goldoxyd wird in Gold und Sauerstoff zerlegt, und viele andere Verbindungen der edlen Metalle, namentlich des Silbers, erleiden Zersetzungen am Lichte, deren Natur freilich noch ziemlich unbekannt ist, obgleich dieselben in der Photographie eine so ausgedehnte Anwendung finden. — Auch die merkwürdige für den Haushalt der Natur so ungemein wichtige Zersetzung der Kohlensäure in den grünen Theilen der lebenden Pflanzen unter dem Einflusse des Lichtes ist hier zu erwähnen. Der Mechanismus dieses Vorganges ist ebenfalls noch sehr räthselhaft.

Durch das Licht kann auch die Wechselwirkung verschiedener Stoffe auf einander, namentlich die Einwirkung des Chlors auf andere Stoffe angeregt werden. Chlorgas und Wasserstoff, oder Chlorgas und Kohlenoxyd, die im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf einander sind, vereinigen sich im Sonnenlichte zu Verbindungen (Chlorwasserstoff, Phosgengas), welche auch im Dunkeln bestehen bleiben. Chlor und Wasser setzen sich im Lichte zu Chlorwasserstoff und Sauerstoff um, etc. Man hat eine Zeitlang geglaubt, dass das Chlor durch Belichtung dauernd in einen sogenannten activen Zustand übergeführt werde, in welchem es kräftigere chemische Wirkungen hervorzubringen vermöchte. Zuverlässige Beobachtungen haben jedoch diese Ansicht nicht bestätigt. Das Licht wirkt nur, wenn das Chlor mit anderen Stoffen in Berührung ist, mit welchen chemische Umsetzung oder Verbindung stattfinden kann.

360. Durch die chemische Verwandtschaft oder Affinität selbst müssen alle chemischen Veränderungen erklärt werden, welche durch einen eigenthümlichen Einfluss anderer Agentien (der Wärme, der Elektricität oder des Lichtes) nicht verursacht sein können. Die Wirkung der chemischen Verwandtschaft muss aber zuweilen, wie erwähnt, durch Auslösung angeregt werden. Ausserdem kommen noch einige a

Umstände äusserlicher Art in Betracht, welche die Wirksamkeit der Affinität ermöglichen helfen oder erleichtern.

Damit die chemische Verwandtschaft zweier verschiedenartiger Stoffe sich äussern und die Einwirkung dieser Stoffe auf einander beginnen könne, muss vor Allem stets innige Berührung bestehen. Die Affinität wirkt von Molecül zu Molecül nur auf sehr kleine Entfernungen hin, die mit gewöhnlichen Hülfsmitteln nicht mehr zu messen sind (§. 508). Alles was der möglichst vollkommenen Berührung der reagirenden Stoffe entgegenwirkt, muss daher ein Hinderniss für deren gegenseitige Einwirkung bilden.

Feste Körper wirken nur verhältnissmässig selten direct auf einander, wegen der Unbeweglichkeit ihrer Theilchen. Eine dünne Schicht fester Reactionsproducte, die sich an der Berührungsfläche bildet, kann die weitere Einwirkung völlig aufheben. — Feines Pulvern und Zusammenreiben oder auch sehr starkes Zusammenpressen, wodurch die Berührungspunkte vermehrt und die Theilchen näher an einander gebracht werden, rufen manchmal chemische Einwirkung fester Körper hervor. Fein vertheiltes Kupfer und Schwefelpulver bilden Schwefelkupfer, wenn man sie anhaltend zusammenreibt. Wenn sehr feine Eisenfeile mit Schwefel in äquivalenten Mengen gemischt einem sehr starken Druck (von mehreren 1000 Atmosphären) unterworfen und nach wiederholtem Pulvern noch mehrmals zusammengepresst wird, so erhält man eine Substanz, die von der Feile nicht mehr angegriffen wird und unter dem Mikroskop homogen erscheint, die ferner beim Erhitzen ruhig schmilzt, während bekanntlich eine Mischung von Eisen- und Schwefelpulver unter Feuererscheinung sich verbinden, und die endlich in verdünnter Säure unter Schwefelwasserstoffentwickelung sich auflöst. Die beiden Elemente haben sich durch den starken Druck zu Schwefeleisen verbunden. — Eine Mischung aus fein zertheiltem Wismuth, Cadmium und Zinn, in dem Verhältniss, in welchem diese Metalle die sogenannte Wood'sche Legirung zusammensetzen, kann ebenso durch sehr starken Druck zu einem Block vereinigt werden, welcher gegen 70° schmilzt und auch sonst alle Eigenschaften der in höherer Temperatur durch Zusammenschmelzen hergestellten Legirung hat.

Verflüssigung durch Schmelzen oder durch Auflösen eines der reagirenden festen Stoffe erleichtert die Berührung und befördert stets die Reaction. Daher kann sich die Einwirkung zweier fester Körper manchmal fortsetzen, wenn sich Wärme entwickelt und in Folge dessen Schmelzung eintritt, oder wenn ein flüssiges Product entsteht, in welchem sich die übrigen Stoffe auflösen können. Krystallisirte wasserhaltige Oxalsäure mit trockenem Kalk zusammengerieben bildet Calciumoxalat, indem das gleichzeitig ausgeschiedene Wasser die Oxalsäure zu lösen und dadurch die Einwirkung zu fördern vermag. — Umgekehrt verhindert oftmals die Bildung eines festen Körpers die fortgesetzte Einwirkung einer Flüssigkeit auf einen festen Körper, wenn nicht mechanisch für dauernde Berührung gesorgt wird. Marmor bedeckt sich in verdünnter Schwefelsäure sogleich mit einer Schicht von Calciumsulfat, welche die weitere Umsetzung aufhält.

Die grösste Mehrzahl aller chemischen Vorgänge, welche auf der Wechselwirkung mehrerer verschiedenartiger Stoffe auf einander beruhen, [illegible]n wir unter Betheiligung mindestens eines flüssigen oder gar-

förmigen Stoffes sich vollziehen. Der tropfbar flüssige Zustand vereinigt die günstigsten Bedingungen für die chemische Einwirkung. Die Beweglichkeit der Theilchen ist allerdings in den Gasen noch grösser und die Vertheilung vielleicht noch feiner als in den tropfbaren Flüssigkeiten. Aber in den Gasen ist die Dichtigkeit geringer, wodurch die Berührung wieder erschwert wird, namentlich wenn nicht alle betheiligten Stoffe gasförmig sind.

Wenn flüssige oder gasförmige Stoffe auf andere flüssige oder feste Stoffe einwirken unter Bildung flüssiger oder gasförmiger Producte, so vollendet sich die Reaction in der Regel von selbst mit der Zeit, sobald sie einmal begonnen hat. Die Diffusion bewirkt in diesem Falle stets schneller oder langsamer die nothwendige vollständige und innige Mischung der Theilchen. Aber alles was die Mischung und Berührung beschleunigt, wie z. B. Umrühren, befördert auch zugleich die Einwirkung, und jedes mechanische Hinderniss für die Mischung und Berührung beeinträchtigt auch im flüssigen Zustande den chemischen Vorgang. Wenn man z. B. ein lösliches Salz mit Wasser bedeckt, so lagert sich die entstehende Lösung, die schwerer ist als Wasser, über das Salz und hemmt die weitere Einwirkung des übrigen Wassers; wenn man aber das Salz von oben in das Wasser hängt, so fliesst die schwerere Lösung stets nach unten ab und das frei herantretende Wasser vollzieht die Auflösung bedeutend rascher. — Gasförmige Salzsäure wird ungemein rasch von Wasser absorbirt; aber die Nebel, welche die Salzsäure an feuchter Luft bildet, werden von Wasser nur sehr schwierig und unvollständig aufgenommen. Diese Nebel bestehen aus sehr kleinen Tröpfchen flüssiger wässeriger Salzsäure, die beim Durchleiten durch Wasser mit dessen Oberfläche nicht leicht und vollständig genug in Berührung gelangen. Sobald man aber die Nebel hinreichend erhitzt, so dass die Salzsäure Gaszustand annimmt, so findet in Folge der feineren Zertheilung und der grösseren Beweglichkeit beim Einleiten in Wasser sofortige Absorption statt.

Alle solche Erscheinungen erklären sich dadurch, dass die chemische Verwandtschaft nur von Molecül zu Molecül oder von Atom zu Atom wirkt und nur auf äusserst kleine Entfernungen.

361. Der Eintritt einer chemischen Reaction und namentlich die Geschwindigkeit, mit welcher dieselbe verläuft, hängen bei gleicher chemischer Zusammensetzung von dem Zustande der betheiligten Stoffe ab. Aus dem Gesagten ist schon ersichtlich, dass im Allgemeinen die Leichtigkeit, mit welcher ein Stoff in eine chemische Reaction eingreift, im flüssigen Zustande am grössten, im festen Zustande am kleinsten sein wird. Die Verflüssigung durch Lösung oder Absorption erhöht gewöhnlich die Reactionsfähigkeit sowohl der festen als auch der gasförmigen Stoffe, ebenso die Absorption von Gasen durch poröse feste Körper. Manche Kohlensorten nehmen z. B. Chlor auf und verdichten dasselbe in ihren Poren. Dieses condensirte Chlor wirkt alsdann viel energischer als das gasförmige; es verbindet sich direct mit Wasserstoff oder mit Schwefeldioxyd auch im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur.

In flüssigen Lösungen hängt die Reactionsfähigkeit häufig von der Concentration ab. Meistens beobachtet man in concentrirteren Lösun-

gen energischere Wirkungen als in verdünnten. Man benutzt diese Erfahrung sehr oft, sowohl um Reactionen hervorzurufen oder zu beschleunigen, die in verdünnten Lösungen nicht oder nur langsam eintreten, als auch, um stürmische Reactionen zu mässigen oder zu hemmen, ersteres durch Erhöhung der Concentration, letzteres durch Hinzufügen genügender Mengen eines Lösungmittels. — Manche Wirkungen werden nur von concentrirten Lösungen der betreffenden Stoffe hervorgebracht, von verdünnten aber nicht. Metallisches Kupfer wird z. B. von verdünnter wässeriger Schwefelsäure nicht angegriffen, aber concentrirte Schwefelsäure oxydirt dasselbe unter Bildung von Schwefeldioxyd. Manchmal beobachtet man indessen auch umgekehrt, dass Reactionen nur in verdünnten Lösungen eintreten oder in diesen anders verlaufen als in concentrirten. Kaliumcarbonat, in vier Theilen Wasser gelöst, widersteht der Einwirkung des Aetzkalkes, während in einer Lösung mit der zehnfachen Wassermenge Umsetzung stattfindet in Calciumcarbonat und Kalihydrat. — Eine verdünnte Boraxlösung fällt aus Silbernitratlösung gelbbraunes Silberoxyd, eine concentrirte Lösung hingegen weisses Silberborat. — Schwefelsäure, die auf $7 H_2SO_4$ etwa 2 bis $4 H_2O$ enthält, wirkt erst gegen 200° auf Zink ein, indem sich neben Zinksulfat Schwefeldioxyd und Schwefel bilden. Bei wachsender Wassermenge wird bei gleicher Temperatur die Menge des Schwefeldioxyds kleiner und die Menge des Schwefels grösser. Bei der Zusammensetzung $7 H_2SO_4 + 6 H_2O$ etwa tritt neben Schwefel Schwefelwasserstoff auf, aber kein Dioxyd mehr, und von da ab wird mit wachsender Verdünnung die Menge des ausgeschiedenen Schwefels kleiner. Bei der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 8 H_2O$ etwa wird nur noch Schwefelwasserstoff entwickelt; bei noch grösserer Verdünnung verschwindet auch der Schwefelwasserstoff und es erscheint schliesslich nur noch Wasserstoff. — Solche Erscheinungen deuten darauf hin, dass der Zustand der gelösten Stoffe durch die Menge des Lösungsmittels wesentlich beeinflusst werden kann (§§. 452, 466).

An festen Körpern werden erhebliche Unterschiede in der Reactionsfähigkeit beobachtet, je nach dem Zustande derselben. Das Kupfer löst sich als feines Pulver langsam in Chlorwasserstoff unter Wasserstoffentwickelung, als compacte Masse nicht. Das Eisen kann durch Reduction von Eisenoxalat vermittelst Wasserstoff als äusserst feines Pulver erhalten werden, welches die grauweisse Farbe und die sonstigen gewöhnlichen Eigenschaften des metallischen Eisens zeigt, wenn die Reduction in hoher Temperatur stattgefunden hat. Reducirt man aber bei möglichst niedriger Temperatur, so erhält man ein tiefschwarzes Eisenpulver, welches sich an der Luft von selbst entzündet und zu Oxyd verbrennt. — Der sogenannte gebrannte, d. h. entwässerte Gyps nimmt rasch wieder Wasser auf und erhärtet damit zu einer zusammenhängenden Masse, wenn die Temperatur beim Brennen nicht über 200° gestiegen war. Durch höhere Erhitzung verliert der Gyps diese Eigenschaft; Wasser wird alsdann nur sehr langsam aufgenommen und Erhärtung tritt nicht mehr ein. — Mehrere krystallinische Mineralien (z. B. Axinit, Vesuvian, Grossular etc.) widerstehen der Einwirkung der Salzsäure oder werden von derselben doch nur sehr unvollkommen zersetzt. Durch Schmelzen derselben erhält man aber amorphe Massen, welche leicht durch jene Säure zersetzt werden. — Der Gadolinit (ein cerium- und yttriumhaltiges Silicat), ebenso

Chromoxyd und Eisenoxyd in dem amorphen Zustande, wie sie durch Fällen aus Lösungen und vorsichtiges Entwässern erhalten werden können, lösen sich leicht in Säuren; durch starkes Erhitzen nehmen aber die genannten Verbindungen krystallinischen Zustand an und sind alsdann nur sehr schwer durch die stärksten Säuren zersetzbar. — Die krystallisirte Kieselsäure löst sich kaum in kochender Kalilauge auf, die aus Silicaten abgeschiedene amorphe Kieselsäure viel leichter. — Gelbes amorphes Quecksilberoxyd wird durch Oxalsäure in Oxalat übergeführt, rothes krystallinisches selbst in der Siedhitze nicht verändert. — Wenn eine amorphe und eine krystallinische Modification eines Stoffes existirt, so zeigt sich in der Regel die krystallinische schwerer angreifbar, nur in einzelnen Fällen die amorphe. Krystallinischer Schwefel löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, amorpher Schwefel ist darin unlöslich. Der rothe als amorph bezeichnete Phosphor verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff, während der gelbe Phosphor, der als krystallinisch angesehen wird, an der Luft sich langsam von selbst oxydirt und sehr leicht zu lebhafter Verbrennung entzündet werden kann. — Von den Modificationen der sogenannten dimorphen Substanzen, welche alle krystallinisch sind, aber mit verschiedener Krystallform, z. B. von dem Calciumcarbonat als Kalkspath und als Arragonit, sind keine hierher gehörige Unterschiede in dem chemischen Verhalten bekannt.

362. Wenn die Reactionsfähigkeit einer Substanz in einer ihrer Modificationen besonders auffallend erhöht ist, so spricht man von einem activen Zustande, im Gegensatze zu dem gewöhnlichen oder inactiven desselben Stoffes. Der Sauerstoff z. B. befindet sich als Ozon in einem activen Zustande. Das Ozon oxydirt sehr viele organische Stoffe, aber auch Metalle, leicht und rasch, die von gewöhnlichem Sauerstoff nicht angegriffen werden. Diese erhöhte Wirksamkeit des Ozons scheint mit dem grösseren Moleculargewichte im Zusammenhang zu stehen. Nach dem Volumgewichte muss das Molecül des Ozons drei Sauerstoffatome enthalten, während das Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs nur aus zwei Atomen besteht. Dabei ist das Ozonmolecül O_3 sehr wenig beständig; es wird durch erhöhte Temperatur leicht zerstört, indem sich wieder Molecüle O_2 des gewöhnlichen Sauerstoffs bilden. Auch bei den charakteristischen Oxydationswirkungen des Ozons, z. B. bei der Oxydation des Quecksilbers oder des Jodkaliums entsteht aus dem Molecül O_3 gewöhnlicher Sauerstoff O_2, indem das dritte O als einzelnes Atom an die zu oxydirende Substanz übertragen wird. Darauf wird die erhöhte Wirksamkeit des Ozons zurückgeführt. Das eine Sauerstoffatom, welches sich aus dem Ozonmolecül leicht loslöst, übt kräftigere Wirkungen aus, als die Atome des gewöhnlichen Sauerstoffs, die in dem Molecül O_2 fester mit einander verbunden sind. — Die grössere Wirksamkeit anderer sogenannter Oxydationsmittel erklärt sich in derselben Weise. Die Oxydationsmittel sind leicht zersetzliche Sauerstoffverbindungen, deren Molecüle leichter als die Molecüle des freien Sauerstoffs einzelne Atome Sauerstoff an andere Substanzen abgeben können. — Man betrachtet die Trägheit des gewöhnlichen Sauerstoffs als eine Bestätigung der Ansicht, die aus dem Avogadro'schen Gesetze folgt, dass das Molecül des freien Sauerstoffs

nicht mit dem Atome identisch, sondern aus mehreren Atomen zusammengesetzt sei (§§. 168, 169).

Eine verwandte Erscheinung ist die erhöhte Wirkungsfähigkeit mancher Stoffe im Entstehungszustande (status nascendi). Man beobachtet, dass ein Stoff im Moment seiner Bildung chemische Wirkungen ausübt, die derselbe Stoff fertig gebildet nicht mehr hervorzubringen vermag, oder doch nur beträchtlich weniger energisch. Namentlich an dem Wasserstoff wird diese Erscheinung vielfach wahrgenommen. Bringt man z. B. Aethylen, C_2H_4, mit Natriumamalgam und Wasser in Berührung, so vereinigt sich ein Theil des entstehenden Wasserstoffs mit dem Aethylen und bildet Aethan, C_2H_6, während der freie Wasserstoff sich mit Aethylen nicht verbinden kann. — Entwickelt man Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefelsäure und bringt dazu etwas Salpetersäure, so wird die letztere in Ammoniak und Wasser verwandelt, welche Reaction durch freien Wasserstoff nicht hervorgebracht wird.

Zur Erklärung solcher Erscheinungen stellt man sich gleichfalls vor, dass die Atome des Wasserstoffs zur Wirksamkeit kommen, ehe sie zu Molecülen des freien Wasserstoffs fest verbunden sind. Doch scheint es nicht zulässig anzunehmen, dass die einzelnen Wasserstoffatome wirklich unverbunden eine Zeitlang bestehen, ehe sie zu Molecülen sich vereinigen, und dass sie in dieser Zwischenzeit die Erscheinungen des status nascendi hervorbringen. Denn unter dieser Annahme müsste es gleichgültig sein, woher die unverbundenen Atome stammen. Die Erfahrung lehrt aber, dass nascirender Wasserstoff je nach der Art seiner Entstehung verschieden kräftige Wirkungen auszuüben vermag. So kann z. B. der durch Zink aus verdünnter Säure entwickelte Wasserstoff sich nicht, wie der durch Natriumamalgam erzeugte, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe anlagern. Solche Beobachtungen deuten darauf hin, dass der nascirende Wasserstoff nicht mit völlig freien einzelnen Atomen einwirkt, sondern dass die Atome während der Einwirkung noch unter dem Einfluss derjenigen Stoffe stehen, von welchen sie abgeschieden werden.

363. Die Einwirkung zweier Stoffe auf einander kann häufig durch die blosse Gegenwart eines dritten Stoffes, der scheinbar an dem Vorgange unbetheiligt ist, verstärkt oder hervorgerufen werden. Eine Flüssigkeit, welche die reagirenden Stoffe oder die Reactionsproducte löst, kann z. B. eine derartige Wirkung ausüben, die sich nach dem in §. 360 Gesagten leicht erklärt. Die nothwendige innige Berührung der reagirenden Stoffe wird durch die Auflösung gefördert. — Auffallender ist ein derartiger Einfluss fester Körper, die selbst bei dem stattfindenden Vorgange dem Anscheine nach völlig unverändert bleiben. Das Platin namentlich hat die Fähigkeit, solche sogenannte Contactwirkungen auszuüben. Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich in Gegenwart von fein zertheiltem Platin bei gewöhnlicher Temperatur zu Wasser. Schwefeldioxyd und Sauerstoff bilden Schwefeltrioxyd, wenn sie über glühendes poröses Platin geleitet werden. Auch Zersetzungen werden durch die Contactwirkung des Platins und anderer Stoffe hervorgerufen oder befördert. Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich stürmisch in Berühru[ng mit] Platin oder anderen edlen Metallen in fein vertheiltem Zustande. K[alium]chlorat entwickelt Sauerstoff viel lebhafter und bei beträchtlich nied[riger]

Temperatur, wenn demselben pulverförmiges Kupferoxyd oder Mangansuperoxyd beigemischt ist, als für sich allein.

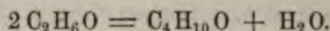
Da alle hierher gehörigen Erscheinungen um so deutlicher werden, je feiner zertheilt man die durch Contact wirksamen Substanzen anwendet, so hat man vermuthet, dass die Wirksamkeit wesentlich durch die feine Zertheilung oder durch die grosse Oberfläche der fein zertheilten Substanzen bedingt sei, etwa in der Art, dass auf der Oberfläche Sauerstoff und andere Gase sich verdichten und in einen wirkungsfähigeren Zustand übergehen könnten. Man hat danach die Contactwirkung auch als Flächenwirkung bezeichnet. Wahrscheinlicher ist die Ansicht, dass chemische Kräfte im Spiele sind, welche den bestehenden Zustand zwar stören, aber neue beständige Verbindungen der sogenannten Contactsubstanzen nicht zu erzeugen vermögen (vergl. weiter unten).

Ein deutliches Beispiel von Contactwirkung, durch die Gegenwart eines flüssigen Stoffes ausgeübt, zeigt sich bei der Bildung des Sulfurylchlorides, SO_2Cl_2, aus Schwefeldioxyd und Chlor. Die beiden Gase verbinden sich nicht direct im Dunkeln und nur langsam im Sonnenlichte. Bringt man aber das Schwefeldioxyd mit Kampher in Berührung, so wird dasselbe reichlich absorbirt, indem eine Flüssigkeit entsteht, und wenn man in letztere Chlor leitet, so bildet sich mit Leichtigkeit Sulfurylchlorid. Durch abwechselndes Einleiten von SO_2 und Cl_2 konnte man auf diese Weise ein Gemisch erhalten, welches bis zum 100fachen des angewendeten Kamphers an Sulfurylchlorid enthielt. Man kann nicht annehmen, dass hierbei der Kampher nur als Lösungsmittel wirkt, durch Verflüssigung des Schwefeldioxyds. Denn andere Lösungsmittel, die ebenso viel und mehr Schwefeldioxyd aufnehmen können, begünstigen nicht in gleicher Weise die Verbindung mit Chlor, und durch Druck verflüssigtes Schwefeldioxyd wird ebenfalls von Chlor nicht angegriffen. Der Kampher wirkt in unbekannter Weise durch seine Gegenwart.

In anderen Fällen lässt sich erkennen oder doch vermuthen, wie die sogenannte Contactwirkung zu Stande kommt. Die Substitution von Chlor für Wasserstoff in den Benzolkohlenwasserstoffen wird z. B. sehr erleichtert und beschleunigt durch die Gegenwart kleiner Mengen von Jod oder von Antimontrichlorid. Nun weiss man, dass Jod ein leicht zersetzliches Trichlorid und Antimon ein ebenfalls unbeständiges Pentachlorid bilden kann. Ferner weiss man, dass die Bestandtheile, welche von solchen unbeständigen Verbindungen abgegeben werden, häufig energischer wirken, als dieselben Stoffe im freien Zustande (§. 362). Es ist daher wahrscheinlich, dass sich bei den fraglichen Reactionen vorübergehend jene höheren Chloride bilden, und dass aus diesen das Chlor substituirend in die Kohlenwasserstoffe eintritt. — In ähnlicher Weise kann der Einfluss geringer Mengen Chlorwasserstoff auf die Umsetzung zwischen organischen Säuren und Alkoholen erklärt werden. Wenn man z. B. Aethylalkohol und Essigsäure in äquivalenten Mengen bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang auf einander einwirken lässt, so werden etwa 0,9 Proc. des Alkohols in Essigsäureäther umgewandelt. Fügt man aber der Mischung nur $1/20$ Aequivalent Chlorwasserstoff bei, so sind nach zwei Stunden bereits 39,8 Proc. ätherificirt, und nach 24 Stunden 60 Proc., womit die Grenze der Einwirkung nahezu erreicht ist (§. 389). Vermuthlich verläuft der Vorgang in diesem Falle so, dass Chlorwasserstoff und Essigsäure vor-

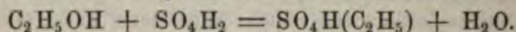
übergehend sehr kleine Mengen Acetylchlorid, C_2H_3OCl, bilden, welche sich sofort mit Alkohol in Essigsäureäther umsetzen, wobei Chlorwasserstoff wieder regenerirt wird.

In einigen anderen ähnlichen Fällen, die früher gleichfalls zu den Contacterscheinungen gezählt wurden, ist es gelungen, den Nachweis vollständig zu liefern, dass die scheinbar unbetheiligte Substanz, welche den Vorgang durch ihre Gegenwart einleitet, vorübergehend mit den reagirenden Stoffen in Verbindung tritt und in einer weiteren Phase der Reaction wieder unverändert abgeschieden wird. Das bestuntersuchte Beispiel dieser Art ist die Bildung des Aethyläthers aus Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure. Der Aether könnte aus dem Alkohol entstehen, indem zwei Molecüle des Alkohols unter Austritt von Wasser sich vereinigen:



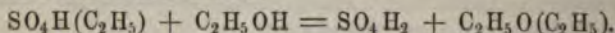
$$2\,C_2H_6O = C_4H_{10}O + H_2O.$$

Dieser Vorgang wird im Endresultat verwirklicht, wenn man Alkohol in verdünnte Schwefelsäure tropfen lässt, die auf circa 140° erhitzt ist. Aether und Wasser destilliren dabei ab, in dem Maasse als Alkohol zufliesst, und die Schwefelsäure bewirkt scheinbar nur durch ihre Gegenwart dieselbe Umsetzung immer wieder von Neuem. Die nähere Untersuchung hat nun aber gelehrt, dass in Wahrheit ein Theil des Alkohols sich zunächst mit der Schwefelsäure zu Aethylschwefelsäure umsetzt:



$$C_2H_5OH + SO_4H_2 = SO_4H(C_2H_5) + H_2O.$$

Die Aethylschwefelsäure kann aus dem Flüssigkeitsgemisch abgeschieden werden; wenn dieselbe aber mit dem Ueberschuss des Alkohols in Berührung bleibt, so findet eine weitere Umsetzung statt, welche wieder freie Schwefelsäure liefert und Aether:



$$SO_4H(C_2H_5) + C_2H_5OH = SO_4H_2 + C_2H_5O(C_2H_5).$$

Auf diesem Wege ist eine relativ kleine Menge Schwefelsäure im Stande, unbegrenzte Mengen Alkohol in Aether umzuwandeln, scheinbar nur durch ihre Gegenwart.

Aehnlich wie das Jod, die Chlorwasserstoffsäure oder die Schwefelsäure, dem Anscheine nach bloss durch ihre Gegenwart in kleiner Menge, wirken auch die sogenannten Fermente. Kleine Mengen derselben genügen, um an grossen Quantitäten gewisser anderer Stoffe chemische Veränderungen hervorzurufen. Ein Theil der Fermentwirkungen, namentlich die Fäulniss- und Gährungserscheinungen sind auf die Thätigkeit kleinster Organismen zurückgeführt worden. Aber die Wirksamkeit der übrigen sogenannten ungeformten Fermente, wie z. B. die des Pepsins, welches im Magensaft vorkommt und bei der Verdauung thätig ist, muss wohl in ähnlicher Weise erklärt werden, wie die Wirksamkeit der Schwefelsäure bei der Aetherbildung.

Die Stoffe, welche unverändert aus einer chemischen Reaction hervorgehen, können nur vorübergehend neue Kräfte in den Mechanismus dieser Reaction einführen, wie sie auch daran betheiligt sein mögen. Ihre Wirksamkeit muss darauf beruhen, dass sie die Hindernisse überwinden helfen, welche sich der betreffenden Veränderung unter gewöhnlichen Umständen in den Weg stellen, durch Auslösung der chemischen Kräfte, welche jene Veränderung anstreben.

364. Eine höchst merkwürdige Erscheinung ist es, dass manche chemische Vorgänge durch die Gegenwart derjenigen Stoffe eingeleitet oder beschleunigt werden können, welche diese Vorgänge selbst erzeugen. Man weiss z. B., dass blank polirtes Eisen dem Rosten lange widerstehen kann. Wenn sich aber einmal ein Rostüberzug gebildet hat, so schreitet die Oxydation schneller fort, und gewöhnlich entstehen begrenzte Rostflecken, die sich allmälig vergrössern. Daran zeigt sich deutlich, dass der Process von den zuerst angegriffenen Stellen aus, wo Oxyd mit dem Eisen in Berührung ist, sich weiter verbreitet. Die gleiche Erscheinung hat man bei der Verwitterung mancher krystallwasserhaltiger Salze beobachtet (z. B. an Chromalaun, Kupfervitriol etc.). Die Veränderung beginnt an einzelnen Punkten sichtbar zu werden, und pflanzt sich von da aus auf der Oberfläche der Krystalle und ins Innere derselben fort, wie man an den scharf begrenzten kreisförmigen oder elliptischen Verwitterungsflecken deutlich erkennen kann[1]).

Ein im Laboratorium bekanntes, hierher gehöriges Beispiel anderer Art beobachtet man bei der Reduction von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure oder Eisenoxydulsalze. Die rothe Färbung, welche durch die ersten Tropfen der Permanganatlösung entsteht, verschwindet sehr langsam. Jeder folgende Tropfen aber wird rascher reducirt, und man kann von vornherein die Reduction beschleunigen, wenn man der reducirenden Lösung ein Manganosalz, das Endproduct der Reduction, zusetzt. — Auch die Einwirkung gasförmiger Stoffe kann durch denselben Umstand begünstigt werden. Sättigt man bei 17° Chlorsilber soweit mit Ammoniak, dass die Verbindung $2\,AgCl + 3\,NH_3$ entsteht, so kann kein Ammoniak mehr aufgenommen werden, so lange der Druck des Ammoniakgases über der Verbindung weniger als ca. 688 mm beträgt (§. 526). Bei diesem oder grösserem Drucke ist die Bildung der höheren Verbindungsstufe $AgCl + 3\,NH_3$ möglich. Aber die Absorption beginnt keineswegs sofort, wenn der Ammoniakdruck jene Grenze überschreitet. Bei einem Versuche fand sich der anfängliche Druck von ca. 770 mm nach 6 Minuten nahezu unverändert, nach 10 Minuten um 4 mm, nach 14 Min. um 18 mm gesunken. Dann erst begann raschere Absorption, welche den Druck in kurzer Zeit an die Grenze von 688 mm herabsetzte. Jetzt war von der Verbindung $AgCl + 3\,NH_3$ eine kleine Menge vorhanden und in Folge dessen wurden von einer neuen Menge Ammoniak, die den Druck wieder auf ca. 770 mm brachte, in 4 Minuten schon so viel absorbirt, als in 14 Minuten bei dem ersten Versuche.

Die angeführten Thatsachen, denen zahlreiche andere zur Seite stehen, sind offenbar verwandt mit den Erscheinungen, welche man an den sogenannten übersättigten Lösungen und überschmolzenen Flüssigkeiten beobachtet. Stoffe bleiben flüssig (z. B. Essigsäure) oder gelöst (z. B. Glaubersalz), trotzdem sie unter den gegebenen Umständen

[1]) Die Verwitterung schreitet im regulären Krystallsystem gleich schnell nach allen Richtungen fort; daher entstehen krei[illegible] begrenzte Verwitterungsflecke. In den übrigen Systemen br[illegible]witterung im Allgemeinen verschieden schnell nach versch[illegible]n aus, im Zusammenhang mit dem Verhalten in kryst[illegible]ikalischer Beziehung. Die Verwitterungsfiguren habe[illegible] elliptische Form.

krystallinisch erstarren oder sich ausscheiden könnten. Die Krystallisation beginnt wohl manchmal von selbst, aber mit Sicherheit kann dieselbe nur dadurch eingeleitet werden, dass man einen Krystall des betreffenden Stoffes in die Flüssigkeit hineinbringt. Die merkwürdige Erscheinung, dass eine moleculare Veränderung hervorgerufen oder beschleunigt werden kann durch die Gegenwart der Producte, welche sie erzeugt, wiederholt sich demnach bei sehr verschiedenartigen Vorgängen. Sie beruht wahrscheinlich auch, wie die Contactwirkung, auf einer Art von Auslösung, die in unbekannter Weise vor sich geht.

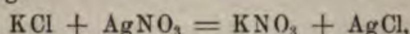
Die Gegenwart der Reactionsproducte wirkt häufig noch in ganz anderer Art, indem sie die Reaction aufhält oder umkehrt, wie weiter unten näher zu besprechen sein wird (§. 400).

365. Nachdem nun die Bedingungen besprochen sind, unter welchen die chemischen Verwandschaftskräfte in Wirksamkeit treten, können die Aeusserungen dieser Kräfte selbst näher ins Auge gefasst werden.

Die chemische Verwandtschaft hat man sich zunächst als diejenige Kraft zu denken, welche die Bestandtheile der chemischen Verbindungen, resp. die Atome ihrer Molecüle, zusammenhält. Der einfachste Vorgang, welcher durch die Affinität zu Stande gebracht werden kann, ist daher die directe Vereinigung zweier Stoffe (Addition). Additionsvorgänge sind jedoch nur unter besonderen Umständen möglich (§§. 226, 227, 229). Die chemische Verwandtschaft ist im Allgemeinen in den bestehenden chemischen Verbindungen gesättigt (§. 223). Die verbundenen Stoffe vermögen keine anderen Bestandtheile mehr aufzunehmen neben denjenigen, mit welchen sie bereits verbunden sind. Ausgenommen sind die sogenannten ungesättigten Verbindungen, in welchen ein Theil der Affinität disponibel geblieben ist (§. 249), und die scheinbar ungesättigten Verbindungen, in welchen durch veränderte Art der Atomverkettung ein Theil der Affinität disponibel werden kann (§. 251). Verbindungen dieser Art können noch weitere Bestandtheile aufnehmen. Ausserdem entstehen durch Addition die sogenannten Molecularverbindungen (§. 249), sofern man sich dieselben durch eine besondere Art von Kräften zusammengehalten denkt (§. 349).

366. Alle andern chemischen Reactionen, die nicht als einfache Addition anzusehen sind (und bei welchen andere Agentien nicht thätig sind), müssen durch die Annahme erklärt werden, dass die Grösse der chemischen Verwandtschaft, d. i. die Intensität der chemischen Anziehung, zwischen verschiedenen Stoffen ungleich gross sei. Die Bestandtheile zweier Verbindungen, die unter geeigneten Umständen in Berührung gebracht werden, können sich unter dieser Annahme umlagern, so dass diejenigen Bestandtheile mit einander in Verbindung kommen, welche die grösste Verwandtschaft zu einander haben. Dies ist in der That die gebräuchliche Erklärung für die Mehrzahl der chemischen Reactionen. Man denkt sich, dass sämmtliche Bestandtheile zweier Stoffe chemische Verwandtschaft von grösserer oder geringerer Stärke gegen einander äussern können, nicht nur die augenblicklich mit einander verbundenen, sondern auch die in getrennten Verbindungen enthaltenen Bestandtheile. Doch können sich die letzteren nicht mit ein-

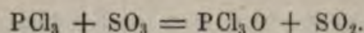
ander vereinigen, ehe sie aus ihren bisherigen Verbindungen gelöst sind. Eine chemische Reaction zwischen den betreffenden Stoffen kommt zu Stande unter dem Einfluss aller dieser Verwandtschaftskräfte. Die Reaction tritt unter geeigneten Umständen ein, wenn diejenigen Kräfte überwiegen, welche einen neuen Zustand hervorzurufen und den bestehenden Zustand zu zerstören trachten. Denkt man sich alle in Betracht kommenden Affinitäten gemessen und zu einer algebraischen Summe addirt, indem man diejenigen Kräfte, welche die bestehenden Verbindungen zusammenhalten, als negativ, diejenigen, welche neue Verbindungen herzustellen streben, als positiv rechnet, so muss diese Summe im Ganzen positiv sein, wenn eine Reaction unter dem Einfluss der chemischen Verwandtschaft allein eintreten soll. Wenn dieselbe negativ wäre, so könnte eine Veränderung nur unter Mitwirkung anderer Agentien stattfinden. — Wenn sich z. B. Chlorkalium und Silbernitrat umsetzen nach der Gleichung:



$$KCl + AgNO_3 = KNO_3 + AgCl,$$

so sind als negativ zu rechnen die Verwandtschaft zwischen Ag und NO_3 und zwischen K und Cl, welche die Bestandtheile in der anfänglichen Ordnung zusammenhalten, und als positiv die Verwandtschaft zwischen Ag und Cl und zwischen K und NO_3, welche die neue Ordnung herzustellen streben. Da eine Reaction wirklich eintritt, so ist die algebraische Summe der Verwandtschaften positiv, d. h. die Summe der positiven Affinitäten ist grösser als die der negativen.

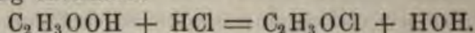
Bei jeder chemischen Umsetzung ist eine Summe mehrerer Verwandtschaftskräfte thätig. In der Regel müssen mindestens vier Summanden berücksichtigt werden, wie in dem angeführten Beispiele, häufig noch mehr, selten weniger. Zu den denkbar einfachsten chemischen Reactionen (von Additionsvorgängen abgesehen) gehört z. B. die Wechselwirkung zwischen Phosphortrichlorid und Schwefeltrioxyd nach der Gleichung:



$$PCl_3 + SO_3 = PCl_3O + SO_2.$$

Dabei kommt nur die Affinität des Sauerstoffs gegen SO_2 als negativer Summand, und diejenige des Sauerstoffs gegen PCl_3 als positiver Summand in Betracht. — Bei der Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd wirken mindestens drei Verwandtschaftskräfte mit, einerseits zwischen Schwefel und Kohlenstoff, andererseits zwischen Sauerstoff und den beiden Bestandtheilen des Schwefelkohlenstoffs. — Die Umwandlung der Kieselsäure, SiO_2, in der Hitze durch Chlor und Kohlenstoff zu Chlorsilicium und Kohlendioxyd wird hervorgebracht gegen die Verwandtschaft des Siliciums zum Sauerstoff durch die Summe der Verwandtschaften des Siliciums zum Chlor und des Kohlenstoffs zum Sauerstoff. Man kann an diesem Beispiele deutlich erkennen, dass die beiden letztgenannten Verwandtschaftsgrössen sich summiren, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen; denn es kann weder durch Chlor allein das Silicium, noch durch Kohlenstoff allein der Sauerstoff aus dem Siliciumdioxyd herausgenommen werden. Die Zersetzung der Kieselsäure gelingt erst, wenn zu der Affinität des Chlors zum Silicium die in gleichem Sinne wirksame Affinität des Sauerstoffs zum Kohlenstoff hinzukommt. — Man kennt mancherlei Zersetzungen und Umsetzungen,

welche in derselben Weise durch das Zusammenwirken mehrerer Verwandtschaften zu Stande kommen. Die Bildung des Chloracetyls aus Essigsäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd möge als eine von sehr vielen analogen Reactionen der organischen Chemie erwähnt sein. Chloracetyl könnte aus Essigsäure und Chlorwasserstoff durch einfache Umsetzung entstehen:

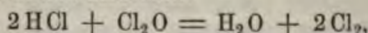


$$C_2H_3OOH + HCl = C_2H_3OCl + HOH.$$

Diese Umsetzung findet aber in merklichem Grade nicht statt; vielmehr bildet sich umgekehrt aus Chloracetyl und Wasser Essigsäure und Chlorwasserstoff. Die Summe der Verwandtschaften erscheint negativ in Bezug auf die erstere Umsetzung. Diese Summe wird jedoch positiv, wenn die kräftige Verwandtschaft des Phosphorsäureanhydrids gegen Wasser hinzukommt. Alsdann bildet sich Chloracetyl neben Phosphorsäure.

Unter den Verwandtschaftsgrössen, welche eine Reaction hervorzurufen streben, kann die eine oder andere sehr klein sein, wenn nur die übrigen gross genug sind, um für sich allein schon nahezu oder vollständig die Gesammtsumme positiv zu machen. In letzterem Falle bilden sich neben beständigen Verbindungen solche, die nur durch geringe Kraft zusammengehalten sind. Die Darstellung unbeständiger Verbindungen beruht meistens auf diesem Umstande. Chlormonoxyd entsteht z. B. durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd, wobei sich nebenher Quecksilberchlorid bildet. Im Sinne dieser Reaction wirken die Affinitäten des Chlors einerseits zu Sauerstoff, andererseits zu Quecksilber. Die erstere ist sehr schwach, wie der Umstand beweist, dass das Chlormonoxyd sehr leicht in seine Bestandtheile zerfällt; aber im Verein mit der letzteren kräftigeren Verwandtschaft reicht sie aus, um dennoch das Quecksilberoxyd zu zersetzen.

Die angeführten Beispiele verdeutlichen, wie nach der gebräuchlichen Anschauung chemische Vorgänge durch die chemische Verwandtschaft bewirkt werden. Doch muss noch auf zwei Punkte aufmerksam gemacht werden. Erstens ist zu beachten, dass bei Reactionen, an welchen Elemente in dem sogenannten freien Zustande betheiligt sind, auch diejenigen Verwandtschaftskräfte berücksichtigt werden müssen, welche die Elementaratome zu Molecülen zusammenhalten, falls nicht die Molecüle ausnahmsweise aus einzelnen Atomen bestehen. Der Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd durch Verbrennung mit freiem Sauerstoff steht streng genommen nicht allein die Affinität zwischen Schwefel und Kohlenstoff entgegen, sondern auch die Affinität der Sauerstoffatome in den verbrauchten Sauerstoffmolecülen. Denn man kann nicht annehmen, dass diese Molecüle sich als solche mit dem Schwefel oder dem Kohlenstoff verbinden. — Bei der Zersetzung des Chlormonoxyds mit Chlorwasserstoff:

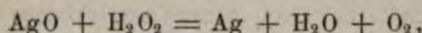


$$2HCl + Cl_2O = H_2O + 2Cl_2,$$

stehen den Affinitäten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zum Chlor die Affinitäten des Wasserstoffs zum Sauerstoff und des Chlors zum Chlor gegenüber.

Die Affinität gleichartiger Atome zu einander ist zweifellos öfter von Bedeutung für den Verlauf chemischer Reactionen. Es wurde schon oben bemerkt (§. 362), dass die Erscheinungen des status nascendi sich er-

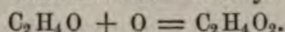
klären lassen, wenn man annimmt, dass die einzeln frei werdenden Atome eines Elementes grössere Verwandtschaft äussern können, als dieselben zu Molecülen verbundenen Atome, die erst getrennt werden müssen. Man kennt aber auch andere Vorgänge, welche noch deutlicher auf die Affinität gleichartiger Atome als ihre Ursache hinweisen. Wenn z. B. Silberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd sich zersetzen in Wasser, metallisches Silber und freien Sauerstoff:



$$AgO + H_2O_2 = Ag + H_2O + O_2,$$

so wird die Affinität des Sauerstoffs zum Wasser und zum Silber überwunden, aber der Summe dieser Affinitäten steht allein die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Sauerstoff gegenüber, welche die frei werdenden Atome O zu Molecülen O_2 vereinigt. Diese Verwandtschaft, die als eigentliche Ursache der Zersetzung erscheint, muss demnach grösser sein als die Summe der beiden anderen.

Ferner ist zu beachten, dass bei vielen Reactionen die Art der Atomverkettung geändert wird. Dadurch kommen weitere Kräfte ins Spiel, deren Wirksamkeit aus den Aenderungen der Zusammensetzung allein nicht erkennbar ist. Wenn z. B. Sauerstoff aus irgend einem Oxydationsmittel auf Aldehyd übertragen wird, so wirkt scheinbar nur die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Aldehyd:



$$C_2H_4O + O = C_2H_4O_2.$$

Berücksichtigt man aber die Constitution des Aldehyds, $O{=}C\Big\langle{}^{CH_3}_{H}$, und der Essigsäure, $O{=}C\Big\langle{}^{CH_3}_{O-H}$, so erkennt man, dass mehrere Kräfte thätig sind. Der Verwandtschaft des Sauerstoffs gegen H und gegen die Atomgruppe $O{=}C{-}CH_3$ steht die Verwandtschaft zwischen diesen beiden Bestandtheilen des Aldehyds gegenüber; denn diese Bestandtheile werden bei der Oxydation getrennt und dazwischen schaltet sich das Sauerstoffatom ein. — Wenn Ammoniumacetat durch irgend welche Einwirkung Wasser verliert und in Acetamid übergeht, so wird nicht einfach die Verwandtschaft des Acetamids gegen Wasser überwunden, obgleich dies nach der Zusammensetzung der Stoffe so erscheint. Denn die Constitutionsformeln des Ammoniumacetates, $O{=}C\Big\langle{}^{CH_3}_{O-NH_3}$, und des Acetamides, $O{=}C\Big\langle{}^{CH_3}_{NH_2}$, lehren, dass durch die Reaction der Stickstoff in directe Verbindung mit Kohlenstoff getreten ist, mit welchem er vorher durch Vermittlung von Sauerstoff verbunden war. Der verbindende Sauerstoff ist herausgenommen und mit Wasserstoff vereinigt worden, der vorher an Stickstoff gekettet war. Eine ganze Reihe von Verwandtschaftskräften waren positiv oder negativ während der Lostrennung des Wassers aus dem Ammoniumacetate in Thätigkeit.

367. Die chemische Verwandtschaft denkt man sich von den Atomen der Elemente ausgehend. Was vorher von den Bestandtheilen der reagirenden Stoffe im Allgemeinen gesagt wurde, gilt in letzter Instanz von den Elementaratomen. Man nimmt an, dass die Atome jeder Art mehr oder minder grosse Verwandtschaft zu einander haben. Die Kraft, welche eine Reaction zu Stande bringt, muss demnach die Summe aller der Kräfte sein, welche sämmtliche Atome der reagirenden Mole-

cüle auf einander ausüben, einschliesslich der Anziehung der gleichartigen Atome. Man berücksichtigt jedoch gewöhnlich nur diejenigen Affinitäten, welche an der betrachteten Reaction wirklich positiv oder negativ betheiligt sind. Wenn z. B. Kaliumchlorid und Silbernitrat auf einander wirken, so werden die Silberatome nicht ganz ohne Verwandtschaft gegen Kalium sein und die Atome des Sauerstoffs und Stickstoffs nicht gegen Chlor. Aber diese Affinitäten kommen bei dem Austausch von Silber gegen Kalium nicht in Betracht. Soweit wir erkennen können, sind nur die Affinitäten von Silber und von Kalium gegen Chlor und gegen das Radical der Salpetersäure NO_3 betheiligt. Die Verwandtschaft dieses Radicals kann als Ganzes betrachtet werden, trotzdem dasselbe aus Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt ist, weil das Radical unverändert aus der ursprünglichen in die neue Verbindung übertragen wird. — Man pflegt sehr häufig die chemische Verwandtschaft, welche von einer Gruppe von Atomen ausgeht, in eine Resultante zusammengefasst zu denken, wenn die Atomgruppe während der betrachteten Reaction ihre Zusammensetzung und ihre Constitution nicht ändert. In der That nähert sich ja das Verhalten solcher Atomgruppen in vieler Beziehung dem Verhalten der einfachen Atome und jene Auffassung wird durch die Atomverkettungslehre gerechtfertigt (vergl. §. 381).

Die Verwandtschaftskräfte, welche bei einer gegebenen Reaction vernachlässigt werden können, sind jedoch keineswegs immer so klein, dass sie eine Wirkung überhaupt nicht ausüben könnten. Man muss vielmehr annehmen, dass bedeutende Verwandtschaftskräfte häufig unthätig bleiben, obgleich sie eine ganz andere Art der Einwirkung zwischen den vorhandenen Stoffen hervorrufen könnten, als die wirklich stattfindende. Es ist dies eine sehr bemerkenswerthe Thatsache, die schon früher berührt wurde (§§. 340, 356). Die chemischen Verwandtschaftskräfte vermögen nicht jede Veränderung, welche sie anstreben, ohne Weiteres wirklich hervorzubringen.

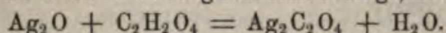
Am leichtesten und häufigsten bewirkt die chemische Verwandtschaft einfache Umsetzungen, bei welchen gleichwerthige Bestandtheile der reagirenden Stoffe gegen einander ausgetauscht werden, ohne dass der Typus der Verbindungen oder die Art der Atomverkettung in den ausgetauschten Bestandtheilen sich verändern. Solche Umsetzungen finden in der Regel statt, sobald die Summe der in Betracht kommenden Affinitäten dieselben anstrebt. — Gegen jede tiefergehende Aenderung in der Verkettung der Atome und namentlich gegen jede Aenderung in dem Sättigungsgrade der betheiligten Stoffe (§. 340) zeigt sich jedoch ein Widerstand, welcher selbst grosse Verwandtschaften unthätig hält, und welcher nur unter besonderen Umständen oder durch Mithülfe anderer anstossgebender Agentien überwunden wird (§. 356).

Die Existenz eines derartigen Widerstandes beweisen ausser den schon erwähnten Thatsachen noch mancherlei Erscheinungen, vor Allem die Erscheinung der Isomerie. Die Kräfte, welche die Atome eines Molecüls zusammenhalten, können im Allgemeinen nur bei einer Art der Anordnung sich in möglichst stabilem Gleichgewicht befinden. Man erkennt auch häufig thatsächlich, dass die eine Anordnung einem stabileren Gleichgewicht entspricht, indem dieselbe leichter sich herstellen und erhalten lässt als andere (§. 280). Aber dennoch findet man in den Mole-

cülen isomerer Verbindungen dieselben Atome in gleicher Anzahl auf zwei oder mehrerlei verschiedene Art angeordnet.

Am deutlichsten tritt der Widerstand gegen Aenderungen der bestehenden Verbindungsform an den sogenannten Explosivstoffen zu Tage, welche durch mechanische Mittel, durch Stoss oder Schlag, zu heftiger Selbstzersetzung veranlasst werden können (§. 356). Man kann die Annahme nicht umgehen, dass diese Zersetzung durch mächtige chemische Verwandtschaften zwischen den Bestandtheilen jener Stoffe bewirkt werde, durch Verwandtschaften, welche schon in den noch bestehenden Verbindungen vorhanden sein müssen, welche jedoch darin durch eben jenen eigenthümlichen Widerstand gegen tiefer greifende Umlagerungen der Atome in ihrer Wirksamkeit gehemmt sind.

Man muss sich vorstellen, dass bei einer gewissen Ordnung der Atome Gleichgewicht bestehen kann, auch wenn dieses Gleichgewicht nicht das möglichst stabile ist, welches die Verwandtschaftskräfte fordern. Eine solche Ordnung kann aber doch stabil genug sein, um einen Theil der Verwandtschaftskräfte eines Systems unthätig zu halten, während ein anderer Theil in Wirksamkeit tritt. Diese Erscheinung zeigt sich eben bei der Bildung isomerer oder namentlich explosiver Verbindungen durch einfache Reactionen. — Cyansäure verbindet sich wie andere Säuren mit Ammoniak zu Ammoniumcyanat, $CNO(NH_4)$, obgleich die Ordnung der Atome in dem isomeren Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, einem stabileren Gleichgewicht entspricht. — Silberoxalat bildet sich als unlösliches Pulver, wenn man Silberoxyd mit Oxalsäurelösung zusammenbringt, nach der Gleichung:



$$Ag_2O + C_2H_2O_4 = Ag_2C_2O_4 + H_2O.$$

Die Umsetzung ist nach der üblichen Auffassung eine Folge davon, dass die Affinität zwischen Ag_2 und C_2O_4 plus derjenigen zwischen H_2 und O grösser ist als die Affinität zwischen Ag_2 und O plus derjenigen zwischen H_2 und C_2O_4. Die Atomgruppe C_2O_4 kommt dabei nur als Ganzes in Betracht; die Verwandtschaften der einzelnen Sauerstoff- und Kohlenstoffatome bleiben unthätig. Und doch vermögen diese Verwandtschaften den Bestand des Silberoxalates zu zerstören. Denn durch rasches Erhitzen oder durch Stoss wird das Salz zu explosiver Zersetzung in Kohlendioxyd und metallisches Silber veranlasst.

368. Wenn die Grösse aller Verwandtschaften bekannt wäre, welche zwischen den Bestandtheilen gegebener Stoffe thätig sein können, so liesse sich berechnen, für welche Veränderungen die Summe der wirksamen Verwandtschaften positiv sein würde. Danach könnte man alsdann vorhersehen, welche Veränderungen die chemischen Verwandtschaften unter günstigen Umständen in dem betrachteten System hervorzubringen vermöchten und welche andere nicht, ohne die Mitwirkung fremder Agentien. Es war darum seit lange das Bestreben der Chemiker, einen Maassstab für die Grösse der Verwandtschaft zu finden und die einzelnen Verwandtschaftsgrössen zu messen. Die meisten hierher gehörigen Betrachtungen konnten jedoch nur bezwecken, die relative Grösse der Verwandtschaftskräfte abzuschätzen, nicht aber den Unterschied in Zahlen auszudrücken.

Am einfachsten kann man entscheiden, welche von zwei Verwandtschaftskräften die grössere ist, wenn beide sich bei einer stattfindenden

Reaction gegenüber stehen. Wenn ein Stoff A einen anderen Stoff B aus seiner Verbindung mit C austreiben und sich an dessen Stelle setzen kann, so muss die Verwandtschaft von A zu C grösser sein als von B zu C. Das Kupfer z. B. wird aus Kupfersulfatlösung durch Eisen verdrängt; deshalb nimmt man an, dass das Eisen grössere Verwandtschaft als das Kupfer gegen den Rest der Verbindung habe. — Weil man beobachtet, dass die Thonerde durch Kali aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure verdrängt wird, so schrieb man im Sinne der früheren Auffassung der Salze (§. 232) dem Kali grössere Verwandtschaft gegen Schwefelsäure zu als der Thonerde, und noch grösser wurde die Affinität des Baryts zu Schwefelsäure geschätzt, da diese Base sowohl der Thonerde als auch dem Kali die Schwefelsäure zu entreissen vermag. Man hat nach diesem Principe vielfach versucht, eine gewisse Anzahl Stoffe, namentlich Basen und Säuren in Reihen zu ordnen nach ihrer Verwandtschaft zu einem und demselben dritten Stoffe. Solche Reihen enthielten die sogenannten Verwandtschaftstafeln, welche im Anfange dieses Jahrhunderts in der Chemie eine grosse Rolle spielten. Es folgten sich z. B. in den Verwandtschaftstafeln

für Schwefelsäure:	für Kalk:
Thonerde	Kohlensäure
Ammoniak	Salzsäure
Kalk	Schwefelsäure
Kali	Oxalsäure.
Baryt	

Jede Base der ersten Reihe wird aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch jede folgende Base ausgetrieben, und ebenso jede Säure der zweiten Reihe durch jede folgende aus ihrer Verbindung mit Kalk. Man legte daher den Stoffen in der Reihenfolge wie sie genannt sind zunehmend grössere Verwandtschaft gegen Schwefelsäure resp. gegen Kalk bei.

Gegenüber anderen Säuren (oder Basen) ergab sich häufig eine andere Reihenfolge derselben Stoffe, die durch besondere Versuche ermittelt werden musste. Ferner stellte sich heraus, dass die Reihenfolge nicht unabhängig ist von der Temperatur und von anderen Umständen, wie weiter unten zu besprechen sein wird (§. 387 ff.). Die Vervollständigung der Verwandtschaftstafeln erforderte daher ein sehr grosses Beobachtungsmaterial und doch gestatteten die Tafeln kaum irgend welche Schlüsse über das Gebiet dieser Beobachtungen hinaus. Die Verwandtschaftstafeln haben darum für die theoretische Chemie nicht mehr die grosse Bedeutung, die man ihnen ehemals zuschrieb.

369. Der Vorgang der Verdrängung einer Base oder Säure aus einem Salze ist nicht so einfach, dass derselbe unmittelbar auf die Grösse einzelner Verwandtschaften zu schliessen erlaubte. Ueberhaupt erweisen sich die scheinbar einfachsten chemischen Vorgänge meist bei näherer Betrachtung complicirter, als für die klare Erkenntniss der Affinitätsverhältnisse dienlich ist. Man muss sich daher in der Regel damit begnügen, mehrere einander ähnliche Vorgänge zu vergleichen, bei welchen zum Theil dieselben Affinitäten thätig sind, oder Affinitäten, die an-

nähernd als gleich gross betrachtet werden dürfen, um auf die relative Grösse der übrigen Kräfte schliessen zu können. Da z. B. manche Sauerstoffverbindungen, wie Kaliumpermanganat oder Chromsäure, die gewöhnlich als Oxydationsmittel dienen, an sehr viele Stoffe Sauerstoff abgeben, welche von freiem Sauerstoff nicht angegriffen werden, so konnte man folgern, dass die Sauerstoffatome in jenen Verbindungen durch geringere Verwandtschaft festgehalten seien als in den Molecülen des freien Sauerstoffs (§. 363). In ähnlicher Weise kann man aber leicht für eine grössere Anzahl von Elementen die relative Grösse der Verwandtschaft gegen Sauerstoff ermitteln. Unter den Metallen finden sich manche, welche Oxyde bilden, indem sie den Sauerstoff des Wassers an sich reissen und den Wasserstoff verdrängen, deren Oxyde aber von Wasserstoff nicht reducirt werden, wie z. B. Kalium, Magnesium, Calcium etc. Andere Metalle vermögen das Wasser nicht zu zersetzen, weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur; ihre Oxyde geben jedoch den Sauerstoff an Wasserstoff ab, der unter geeigneten Umständen darauf einwirkt, z. B. Kupfer und die edlen Metalle. Man schliesst daraus, dass die Metalle der ersten Art grössere, die Metalle der letzteren Art geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben als der Wasserstoff. — Man beobachtet ferner, dass Kupferoxyd in der Glühhitze durch Wasserstoff oder durch Kohlenstoff zu Kupfer reducirt wird; Zinkoxyd wird dagegen nur von Kohlenstoff, nicht von Wasserstoff angegriffen. Magnesia widersteht aber auch der Einwirkung des Kohlenstoffs, während andererseits das Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff an Stoffe abgiebt, die keines der übrigen genannten Oxyde zu zersetzen vermögen, z. B. an wässerige schweflige Säure, und sogar für sich allein erhitzt in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt wird. Diese Thatsachen lehren, dass die Verwandtschaft von Quecksilber, Kupfer, Zink und Magnesium gegen Sauerstoff in der angeführten Reihenfolge zunehmend grösser wird. Die Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff erscheint überdies kleiner als die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff in dem Kohlenoxyd, aber grösser als die Verwandtschaft des Kohlenoxyds zum Sauerstoff, da durch Zink das Kohlendioxyd zu Monoxyd reducirt werden kann.

Die Affinitätsverhältnisse anderer Elemente lassen sich selbstverständlich auf demselben Wege vergleichen. Das Chlor z. B. hat zu Calcium grössere Affinität als zu Kupfer, und zu Kupfer grössere als zu Platin; denn Kupferchlorid und Platinchlorür werden durch Wasserstoff reducirt, indem sich Chlorwasserstoff bildet; Platinchlorür giebt aber Chlor noch an viele andere Stoffe ab, die freies Chlor aufnehmen können, und wird für sich allein schon beim Erhitzen zersetzt. Dagegen gelingt es durch keine bekannte chemische Verwandtschaft, ohne Ersatz das Chlor von dem Calcium zu trennen, sondern nur durch die mächtige Scheidungskraft des elektrischen Stromes. — Jodkalium wird (wie auch andere Jodmetalle) von Chlor und von Brom zerlegt, indem sich Chlor- oder Bromkalium und freies Jod bilden. Bromkalium widersteht der Einwirkung des Jods, aber durch Chlor wird das Brom daraus verdrängt, indem sich Chlorkalium bildet. Man muss daher annehmen, dass die Verwandtschaft des Chlors zum Kalium (und zu anderen Metallen) grösser ist als die des Broms, und die Verwandtschaft des Broms wieder grösser als die des Jods.

In allen den angeführten Beispielen werden diejenigen Elemente, welche vordem mit Sauerstoff, mit Chlor oder mit Metall verbunden waren, in freiem Zustande abgeschieden, und darum kommt streng genommen ausser der Verwandtschaft dieser Elemente gegen Sauerstoff, Chlor oder gegen ein Metall noch die Verwandtschaft ihrer befreiten Atome gegen einander in Betracht, da diese sich zu Molecülen verbinden (§. 365). Wenn man annimmt, dass die besprochenen Thatsachen die richtige Ordnung der betreffenden Verwandtschaftsgrössen erkennen lassen, so macht man dabei die Voraussetzung, dass jene anderen Affinitäten alle unter einander gleich oder doch nicht soweit verschieden seien, dass durch sie die Verwandtschaftsreihe abgeändert erscheinen könnte. Mit ähnlichem Vorbehalte sind sehr häufig Angaben über die relative Grösse von Verwandtschaftskräften zu verstehen. Man pflegt z. B. zu sagen, das Jod in dem Jodäthyl, C_2H_5J, sei weniger fest gebunden als in dem Jodbenzol, C_6H_5J, weil das Jod in der ersten Verbindung leicht gegen OH ausgetauscht wird, wenn man feuchtes Silberoxyd oder Kaliumhydroxyd darauf einwirken lässt, oder gegen NH_2 bei der Einwirkung von Ammoniak, während das Jodbenzol dieselben Umsetzungen nicht erleidet. Bei diesen Umsetzungen kommt aber nicht allein die Affinität der verschiedenen Kohlenwasserstoffreste gegen Jod, sondern auch gegen die anderen Bestandtheile, welche das Jod ersetzen sollen, gegen OH oder NH_2, in Betracht. Die etwaige Verschiedenheit der letzteren Affinitäten wird bei der gebräuchlichen Ausdrucksweise vernachlässigt. — Die Vernachlässigung kann in dem angeführten und in ähnlichen Beispielen dadurch gerechtfertigt werden, dass man mehreren verschiedenartig wirkenden Reagentien gegenüber demselben Unterschiede in dem Verhalten der beiden Jodsubstitutionsproducte begegnet. In anderen Fällen jedoch würde man mit dem analogen Schlusse unzweifelhaft fehl gehen. Man ist z. B. gewohnt, aus allen in Wasser löslichen Chlorverbindungen das Chlor als Chlorsilber ausfallen zu sehen, auf Zusatz von Silbernitrat, und man erklärt diese Erscheinung in der Regel durch die überwiegende Affinität des Silbers zum Chlor. Wenn nun beobachtet wird, dass in der Lösung eines Chlorates kein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, so ist daraus dennoch nicht zu schliessen, dass das Chlor in dem Chlorate zu fest gebunden sei, um der Verwandtschaft zum Silber nachgeben zu können. Denn jedenfalls kommt wesentlich mit in Betracht, dass der Rest des Silbernitrates, NO_3, der an die Stelle von Chlor treten müsste, in dem Chlorate an dieser Stelle nicht mit grosser Verwandtschaft festgehalten werden könnte.

370. Wenn man über einen Theil der bei complicirteren Reactionen betheiligten Verwandtschaftsgrössen bereits ein Urtheil gewonnen hat, so lassen sich öfter aus dem Verlauf dieser Reactionen weitere Schlüsse auf die dabei thätigen Verwandtschaftskräfte ziehen. Magnesiumsulfid setzt sich mit Wasserdampf um in Magnesiumoxyd und Schwefelwasserstoff. Diese Umsetzung beweist, dass die Verwandtschaft von Mg gegen O plus der Verwandtschaft von H_2 gegen S grösser ist als die Verwandtschaft von Mg gegen S plus der Verwandtschaft von H_2 gegen O. Nun folgt aber aus anderen Thatsachen, dass die Verwandtschaft von H_2 gegen O grösser ist als gegen S. (Der Sauerstoff vermag den Schwefel aus der Verbindung mit Wasserstoff unter geeigneten Umständen direct

zu verdrängen, und H_2S zersetzt sich durch Hitze viel leichter als H_2O, (S. 371). Der Unterschied dieser beiden Verwandtschaftsgrössen wirkt demnach der beobachteten Umsetzung entgegen; die Umsetzung kann folglich nur dadurch bedingt sein, dass die Affinität des Magnesiums gegen Sauerstoff beträchtlich grösser ist als gegen Schwefel. — Baryumsulfid wird unter gleichen Umständen von Wasserdampf nicht in Oxyd verwandelt; dasselbe hält vielmehr den Schwefel fest und oxydirt sich auf Kosten des Wasserdampfes zu Sulfat, und das Baryumsulfat kann durch überschüssigen Wasserstoff wieder zu Sulfid reducirt werden, während das Magnesiumsulfat durch Wasserstoff in der Hitze in Oxyd verwandelt wird. Daraus geht hervor, dass die Verwandtschaft des Baryums gegen Schwefel grösser ist als gegen Sauerstoff und auch grösser als die Verwandtschaft des Magnesiums gegen Schwefel. Baryumoxyd und Schwefelwasserstoff setzen sich dem entsprechend in Baryumsulfid und Wasser um, aber aus dieser Reaction allein hätte nicht auf die grössere Affinität des Baryums gegen Schwefel geschlossen werden dürfen, da dieselbe möglicherweise durch die grössere Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff hervorgebracht sein könnte.

Aehnliche Betrachtungen liessen sich an jede wirklich beobachtete Reaction anknüpfen; sie könnten, an geeigneten Gruppen von Reactionen systematisch durchgeführt, unsere Kenntniss der relativen Verwandtschaftsgrössen ohne Zweifel wirksam fördern helfen. Doch existiren nur wenige derartige Untersuchungen. Man muss sich mit dem begnügen, was gelegentlich aus Beobachtungen zu entnehmen ist, die zu anderen Zwecken angestellt sind.

371. Man nimmt an, dass diejenigen Verbindungen ihre Bestandtheile durch grössere Affinität vereinigt enthalten, welche häufiger und bei mannigfaltigeren Reactionen sich bilden, und welche öfter der zersetzenden Einwirkung verschiedenartiger Reagentien widerstehen, mit einem Worte, die beständigeren Verbindungen. Aus der Beständigkeit kann man demnach auf die relative Grösse der Verwandtschaften schliessen, welche die Bestandtheile verschiedener Verbindungen zusammenhält. — Die Kohlenwasserstoffe gehören z. B. zu den beständigsten Verbindungen, sofern chemische Einwirkung in Betracht kommt. Denn es gelingt durch sehr wenige Reactionen, die beiden Elemente zu trennen, und auch der Austausch des Wasserstoffs gegen andere Elemente, welche an dessen Stelle treten können, findet nur dann statt, wenn gleichzeitig der austretende Wasserstoff durch starke Affinitäten angezogen wird, z. B. durch Chlor, wenn sich nebenbei Chlorwasserstoff bildet. Die Verwandtschaft zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff muss demnach sehr gross geschätzt werden. — Der Stickstoff kann aus vielen seiner Verbindungen leicht in freiem Zustande abgeschieden werden, und nur durch wenige energisch wirkende Mittel, z. B. durch Mithülfe der Elektricität, kann der freie Stickstoff wieder in chemische Verbindung gebracht werden. Man muss daraus schliessen, dass das Stickstoffmolecül sehr beständig sei, d. h. dass die Stickstoffatome im freien Stickstoff durch sehr grosse Verwandtschaft zusammengehalten seien.

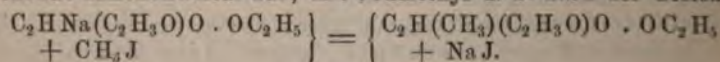
Die Widerstandsfähigkeit gegen p[illegible]he Agentien, gegen mechanische Erschütterunge[illegible] und namentlich

gegen *Wärme*, gestattet gleichfalls ein Urtheil über die relative Grösse der Affinität zwischen den Bestandtheilen verschiedener Verbindungen. Da die zersetzende Kraft der Wärme mit steigender Temperatur zunimmt (vergl. das Capitel über die Wirkungen der Wärme auf chemische Verbindungen), so kann man unmittelbar annehmen, dass diejenigen Verbindungen mit grösserer Verwandtschaft zusammengehalten seien, welche höhere Temperatur ohne Zersetzung ertragen (§. 357). — Chlormonoxyd oder Jodstickstoff werden durch leichte mechanische Erschütterung zu explosiver Zersetzung gebracht; Chlor und Sauerstoff oder Jod und Stickstoff können daher nicht durch grosse Affinität verbunden sein. — Wasserdampf wird durch Hitze erst bei den höchsten zugänglichen Temperaturen in seine Elemente zersetzt, Schwefelwasserstoff schon bei ca. 400°; demnach ist die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff grösser als zum Schwefel. Silberoxyd kann durch Erhitzen leicht in Metall und Sauerstoff zerlegt werden, Kupferoxyd in den höchsten zugänglichen Temperaturen nicht; Silber hat also kleinere Verwandtschaft zum Sauerstoff als Kupfer. — Bleihydroxyd spaltet sich gegen 150° in Bleioxyd und Wasser, Calciumhydroxyd erleidet dieselbe Zersetzung erst in der Glühhitze; die Bestandtheile des Wassers müssen danach in dem Calciumhydroxyd fester gebunden sein als in dem Bleihydroxyd. — Phosphorpentachlorid wird durch Erhitzen in Trichlorid und Chlor zersetzt, Schwefeltrioxyd in Dioxyd und Sauerstoff, bei Temperaturen, welche das Phosphortrichlorid und das Schwefeldioxyd noch ohne Zersetzung ertragen; in den *höheren* Verbindungsstufen sind daher Chlor oder Sauerstoff weniger fest gebunden als in den niedrigeren.

Man sieht, dass die Zersetzbarkeit durch Temperaturerhöhung einen bequemen oft anwendbaren Maassstab abgiebt, um die relative Grösse chemischer Verwandtschaften zu schätzen. Doch ist auch dabei immer zu beachten, dass man nicht einzelne, sondern stets eine Summe *mehrerer* Affinitäten vergleicht, welche zum Theil die bestehenden Verbindungen zu erhalten, zum anderen Theil aber die neuen Verbindungen herzustellen streben.

372. Die Betrachtung des Verlaufes chemischer Vorgänge vermag kleinere Unterschiede der Verwandtschaftskräfte, welche etwa bei analogen Reactionen thätig sind, nicht aufzudecken, wenn sich dieselbe darauf beschränkt, zu untersuchen, ob die betreffenden Vorgänge im einzelnen Falle stattfinden oder nicht. Man hat aber die Untersuchung mit Erfolg weiter geführt, indem man die *Geschwindigkeit* beachtete, mit welcher sich analoge Reactionen wirklich vollziehen. Man ist dabei von der Voraussetzung ausgegangen, dass diese Geschwindigkeit im Allgemeinen *um so grösser sein müsse, je grösser die Differenz der Verwandtschaftskräfte*, welche die betreffenden Reactionen bedingt.

Auf diese Art wurde z. B. die Festigkeit der Bindung von *Chlor*, *Brom* oder *Jod* an verschiedene *Alkoholradicale* geprüft, indem man auf die betreffenden Verbindungen den sogenannten *Natriumacetessigsäureäthyläther* einwirken liess. Dieser Aether tauscht Na gegen das betreffende Alkoholradical aus, mit Jodmethyl z. B. nach der Gleichung:



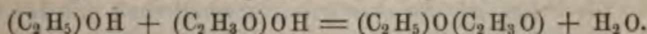
$$\left.\begin{matrix} C_2HNa(C_2H_3O)O \,.\, OC_2H_5 \\ +\ CH_3J \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_2H(CH_3)(C_2H_3O)O \,.\, OC_2H_5 \\ +\ NaJ. \end{matrix}\right.$$

Die vollständige Umsetzung von je einem Moleculargewicht verschiedener Halogenverbindungen mit dem Aether nahm bei ca. 140⁰ folgende Zeiten in Anspruch:

Jodmethyl	4 Minuten
Jodäthyl	39 „
Bromäthyl	460 „
Jodpropyl	162 „
Jodisopropyl	445 „

Das Jodmethyl wird demnach unter gleichen Umständen bei Weitem schneller zersetzt als das Jodäthyl oder gar als das Bromäthyl, das normale Jodpropyl schneller als das Isopropyljodid. Das Jod erscheint also an Aethyl fester gebunden als an Methyl, an Isopropyl fester als an Normalpropyl, und das Brom fester an Aethyl als das Jod, — wenn man annehmen darf, dass durch die anderen betheiligten Affinitäten die Geschwindigkeit des Austausches nicht wesentlich beeinflusst werde.

Zu gleichem Zwecke wurde eine sehr umfangreiche Vergleichung der Geschwindigkeiten durchgeführt, mit welcher sich die Umsetzung zwischen organischen Säuren und Alkoholen zu Aethern vollzieht, z. B. die Umsetzung zwischen Essigsäure und Aethylalkohol:



$$(C_2H_5)OH + (C_2H_3O)OH = (C_2H_5)O(C_2H_3O) + H_2O.$$

Die Aetherbildung wird im Fortschreiten langsamer und hört schliesslich auf, ehe sie ganz vollendet ist (§. 391). Man kann daher nur die Anfangsgeschwindigkeit vergleichen. Die folgenden Zahlen geben an, wie viel Procent der angewendeten Säuren und Alkohole sich nach einer Stunde umgesetzt haben, wenn äquivalente Mengen bei 154⁰ auf einander einwirken.

Essigsäure mit:		Isobutylalkohol mit:	
Aethylalkohol	46,9	Ameisensäure	61,7
Propylalkohol	46,9	Essigsäure	44,4
Isopropylalkohol	25,7	Propionsäure	41,2
Butylalkohol	46,8	Buttersäure	33,2
Isobutylalkohol	44,4	Isobuttersäure	29,0
Aethyl-Methyl-Carbinol	14,3		

Nach den Geschwindigkeiten beurtheilt werden diese Umsetzungen, die doch alle analog verlaufen, durch sehr ungleiche Kräfte hervorgebracht. Die normalen homologen Alkohole verhalten sich unter einander nahezu gleich, die secundären werden aber langsamer in Aether umgewandelt, und noch weniger rasch die tertiären. Die homologen Säuren wirken demselben Alkohol gegenüber um so energischer, je kleiner ihr Moleculargewicht ist, und ausserdem scheint normale Constitution die Einwirkung zu begünstigen (vergl. §. 382).

373. Alle Versuche, in der grossen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche auf der verschiedenen Grösse der chemischen Affinitäten beruhen, allgemeinere Gesetze [illegible] sind bisher nicht sehr fruchtbringend gewesen. Den Regel[illegible] man anführen kann, müssen stets zahlreiche Ausnahme[illegible] werden.

Die *Grösse der Molecüle* scheint von Einfluss auf die Festigkeit der Bindung ihrer Bestandtheile zu sein. Die chemische Verwandtschaft wirkt im Allgemeinen schwächer, wenn sie eine grössere Anzahl von Atomen zusammen zu halten hat. Bezüglich der binären Verbindungen war schon darauf hinzuweisen (§. 344), dass die höheren Verbindungsstufen oft in die niedrigeren übergehen beim Erhitzen. Aehnlich verhalten sich aber auch complicirtere Verbindungen. Doppelsalze z. B. zerlegen sich oft schon beim Auflösen in einfachere Bestandtheile. Die trockene Destillation spaltet sehr viele zusammengesetztere organische Verbindungen in einfachere Producte, unter welchen gewöhnlich die einfachsten, wie Kohlendioxyd, Wasser und niedrige Kohlenwasserstoffe, sich befinden. Complicirtere Verbindungen entstehen dabei nur durch sogenannte Condensation (§. 279), indem sich die getrennten einfacheren Bestandtheile zum Theil unter einander wieder vereinigen. — Freilich sind nicht immer die einfachsten Verbindungen zugleich auch die beständigsten, und man findet sogar einfachere Verbindungen, die weniger beständig sind als höhere Verbindungsstufen derselben Elemente. So erscheint z. B. die Perchlorsäure und ihre Salze beständiger als alle niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Chlors.

374. Die Frage, wie die chemische Verwandtschaft mit der *chemischen Natur der Elemente* zusammenhänge, wurde bereits in §. 201 berührt. Es ergab sich, dass im Allgemeinen diejenigen Elemente die grösste Affinität zu einander haben, deren chemischer Charakter möglichst verschieden ist. Die meisten beständigen Verbindungen bilden die positiven Metalle mit negativen Elementen, mit Sauerstoff, Chlor und deren Verwandten. Die Verbindungen der Metalle unter einander sind nur lose zusammengehalten, und die Verbindungen der negativen Elemente zersetzen sich gewöhnlich leicht und sehr oft unter Explosion. Das negative Fluor ist das einzige Element, welches mit dem gleichfalls negativen Sauerstoff überhaupt keine Verbindung eingeht. — Freilich findet man auch wieder manche beständige Verbindungen, deren Bestandtheile keine sehr ausgeprägte Verschiedenheit des chemischen Charakters aufweisen, z. B. die Kohlenwasserstoffe oder das Siliciumdioxyd etc. Die grosse Beständigkeit des Stickstoffmolecüls beweist, dass sogar völlig gleichartige Atome sehr fest mit einander verbunden sein können. Der chemische Gegensatz ist also nicht die einzige und nothwendige Bedingung der Beständigkeit chemischer Verbindungen.

375. Gleichwohl beherrscht der *chemische Gegensatz* zwischen positiven und negativen Bestandtheilen im Sinne des §. 200 die grösste Mehrzahl aller chemischen Vorgänge. Man kann sich nicht der Ansicht verschliessen, dass das Bestreben zur möglichsten Ausgleichung jenes Gegensatzes mit dem Wesen der chemischen Verwandtschaft im engsten ursächlichen Zusammenhange stehe. Bei allen Umsetzungen, bei welchen man positive und negative Bestandtheile der reagirenden Stoffe deutlich unterscheiden kann, wird eine gleichmässigere Vertheilung dieser Bestandtheile unzweifelhaft herbeigeführt. Es entstehen immer Verbindungen, in welchen positive oder negative Bestandtheile weniger vorwiegen als vorher, — mit einem Worte, *neutralere* Verbindungen.

Der Ausdruck „*neutral*“ wurde ursprünglich in der Chemie nur gebraucht, um den Gegensatz der Salze einerseits gegen die Säuren, andererseits gegen die Basen zu bezeichnen. Die Säuren und Basen sind nach der heutigen Auffassung Hydroxylverbindungen, in welchen hier positive, dort negative Bestandtheile neben Hydroxyl enthalten sind. Bei gegenseitiger Einwirkung derselben entstehen die Salze, welche die überwiegend positiven und negativen Bestandtheile *neben einander* enthalten und welche eben darum *neutral* sind, oder doch dem Neutralitätszustande näher stehen als die Säuren und die Basen selbst. Ausserdem entsteht *Wasser*, welches auch als eine neutrale Verbindung des positiven Wasserstoffs mit dem negativen Sauerstoff angesehen werden kann. Die Bezeichnung *neutral* wird häufig von den Salzen auf andere Verbindungen übertragen, welche ausgeprägt positive und negative Bestandtheile zugleich enthalten, ohne dass die einen oder die anderen vorwiegen.

Neutrale Verbindungen, welche sich durch chemische Vorgänge zu bilden streben, müssen in Folge dessen geringere Neigung zu weiteren Umsetzungen haben als nicht neutrale. Wenn das Streben der chemischen Verwandtschaft allein auf die Ausgleichung der chemischen Gegensätze gerichtet wäre, so könnten sich neutrale Verbindungen unter einander überhaupt nicht mehr umsetzen, und mit anderen nicht neutralen nur dann, wenn dadurch im Ganzen eine noch bessere Vertheilung der positiven und negativen Bestandtheile zu Stande käme. Die *neutralen* Verbindungen werden also zugleich *indifferenter* sein als die nicht neutralen. *Indifferent* müssen aber auch solche Verbindungen sich verhalten, deren Bestandtheile überhaupt keinen ausgesprochenen Gegensatz erkennen lassen.

376. Man kann unschwer erkennen, dass diese Folgerungen im Grossen und Ganzen durch die Erfahrung bestätigt werden, obgleich unerklärte Ausnahmen nicht fehlen. Fasst man vorzugsweise diejenigen Elemente ins Auge, deren chemischer Charakter durch ihre Stellung in den Atomgewichtsperioden am schärfsten definirt ist (§. 215), so erkennt man zunächst, dass die *Reactionsfähigkeit* zu dem chemischen Charakter in Beziehung steht.

Die stark positiven Anfangsglieder der periodischen Reihen, Lithium, Natrium, Kalium, ferner Magnesium und Calcium sind, wie auch die stark negativen Endglieder, Fluor, Chlor, Brom, Sauerstoff, Schwefel, am schwierigsten aus ihren Verbindungen abzuscheiden, oder gehen am leichtesten und häufigsten aus dem freien Zustande in Verbindungen ein. Beispielsweise sind in dem Chlormolecül zwei Atome eines der am stärksten negativen Elemente mit einander verbunden. Bei jeder der zahlreichen Reactionen, durch welche diese Atome getrennt werden, bilden dieselben mit anderen weniger negativen Bestandtheilen neutralere Verbindungen. Ebenso erklärt sich die grosse Reactionsfähigkeit der stark positiven Metalle, des Natriums oder Calciums z. B., dadurch, dass die Atome derselben mit allen anderen Elementen neutralere Verbindungen bilden können als unter sich.

Die Reactionsfähigkeit nimmt ab gegen die Mitte der Atomgewichtsperioden hin, wo sich mehr oder weniger indifferente Elemente, wie Bor, Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff etc. find [illegible] setzungen mit den

Die Grösse der Molecüle scheint von Einfluss auf die Festigkeit der Bindung ihrer Bestandtheile zu sein. Die chemische Verwandtschaft wirkt im Allgemeinen schwächer, wenn sie eine grössere Anzahl von Atomen zusammen zu halten hat. Bezüglich der binären Verbindungen war schon darauf hinzuweisen (§. 344), dass die höheren Verbindungsstufen oft in die niedrigeren übergehen beim Erhitzen. Aehnlich verhalten sich aber auch complicirtere Verbindungen. Doppelsalze z. B. zerlegen sich oft schon beim Auflösen in einfachere Bestandtheile. Die trockene Destillation spaltet sehr viele zusammengesetztere organische Verbindungen in einfachere Producte, unter welchen gewöhnlich die einfachsten, wie Kohlendioxyd, Wasser und niedrige Kohlenwasserstoffe, sich befinden. Complicirtere Verbindungen entstehen dabei nur durch sogenannte Condensation (§. 279), indem sich die getrennten einfacheren Bestandtheile zum Theil unter einander wieder vereinigen. — Freilich sind nicht immer die einfachsten Verbindungen zugleich auch die beständigsten, und man findet sogar einfachere Verbindungen, die weniger beständig sind als höhere Verbindungsstufen derselben Elemente. So erscheint z. B. die Perchlorsäure und ihre Salze beständiger als alle niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Chlors.

374. Die Frage, wie die chemische Verwandtschaft mit der chemischen Natur der Elemente zusammenhänge, wurde bereits in §. 201 berührt. Es ergab sich, dass im Allgemeinen diejenigen Elemente die grösste Affinität zu einander haben, deren chemischer Charakter möglichst verschieden ist. Die meisten beständigen Verbindungen bilden die positiven Metalle mit negativen Elementen, mit Sauerstoff, Chlor und deren Verwandten. Die Verbindungen der Metalle unter einander sind nur lose zusammengehalten, und die Verbindungen der negativen Elemente zersetzen sich gewöhnlich leicht und sehr oft unter Explosion. Das negative Fluor ist das einzige Element, welches mit dem gleichfalls negativen Sauerstoff überhaupt keine Verbindung eingeht. — Freilich findet man auch wieder manche beständige Verbindungen, deren Bestandtheile keine sehr ausgeprägte Verschiedenheit des chemischen Charakters aufweisen, z. B. die Kohlenwasserstoffe oder das Siliciumdioxyd etc. Die grosse Beständigkeit des Stickstoffmolecüls beweist, dass sogar völlig gleichartige Atome sehr fest mit einander verbunden sein können. Der chemische Gegensatz ist also nicht die einzige und nothwendige Bedingung der Beständigkeit chemischer Verbindungen.

375. Gleichwohl beherrscht der chemische Gegensatz zwischen positiven und negativen Bestandtheilen im Sinne des §. 200 die grösste Mehrzahl aller chemischen Vorgänge. Man kann sich nicht der Ansicht verschliessen, dass das Bestreben zur möglichsten Ausgleichung jenes Gegensatzes mit dem Wesen der chemischen Verwandtschaft im engsten ursächlichen Zusammenhange stehe. Bei allen Umsetzungen, bei welchen man positive und negative Bestandtheile der reagirenden Stoffe deutlich unterscheiden kann, wird eine gleichmässigere Vertheilung dieser Bestandtheile unzweifelhaft herbeigeführt. Es entstehen immer Verbindungen, in welchen positive oder negative Bestandtheile weniger vorwiegen als vorher, — mit einem Worte, neutralere Verbindungen.

Der Ausdruck „neutral“ wurde ursprünglich in der Chemie nur gebraucht, um den Gegensatz der Salze einerseits gegen die Säuren, andererseits gegen die Basen zu bezeichnen. Die Säuren und Basen sind nach der heutigen Auffassung Hydroxylverbindungen, in welchen hier positive, dort negative Bestandtheile neben Hydroxyl enthalten sind. Bei gegenseitiger Einwirkung derselben entstehen die Salze, welche die überwiegend positiven und negativen Bestandtheile neben einander enthalten und welche eben darum neutral sind, oder doch dem Neutralitätszustande näher stehen als die Säuren und die Basen selbst. Ausserdem entsteht Wasser, welches auch als eine neutrale Verbindung des positiven Wasserstoffs mit dem negativen Sauerstoff angesehen werden kann. Die Bezeichnung neutral wird häufig von den Salzen auf andere Verbindungen übertragen, welche ausgeprägt positive und negative Bestandtheile zugleich enthalten, ohne dass die einen oder die anderen vorwiegen.

Neutrale Verbindungen, welche sich durch chemische Vorgänge zu bilden streben, müssen in Folge dessen geringere Neigung zu weiteren Umsetzungen haben als nicht neutrale. Wenn das Streben der chemischen Verwandtschaft allein auf die Ausgleichung der chemischen Gegensätze gerichtet wäre, so könnten sich neutrale Verbindungen unter einander überhaupt nicht mehr umsetzen, und mit anderen nicht neutralen nur dann, wenn dadurch im Ganzen eine noch bessere Vertheilung der positiven und negativen Bestandtheile zu Stande käme. Die neutralen Verbindungen werden also zugleich indifferenter sein als die nicht neutralen. Indifferent müssen aber auch solche Verbindungen sich verhalten, deren Bestandtheile überhaupt keinen ausgesprochenen Gegensatz erkennen lassen.

376. Man kann unschwer erkennen, dass diese Folgerungen im Grossen und Ganzen durch die Erfahrung bestätigt werden, obgleich unerklärte Ausnahmen nicht fehlen. Fasst man vorzugsweise diejenigen Elemente ins Auge, deren chemischer Charakter durch ihre Stellung in den Atomgewichtsperioden am schärfsten definirt ist (§. 215), so erkennt man zunächst, dass die Reactionsfähigkeit zu dem chemischen Charakter in Beziehung steht.

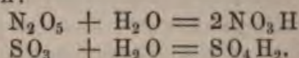
Die stark positiven Anfangsglieder der periodischen Reihen, Lithium, Natrium, Kalium, ferner Magnesium und Calcium sind, wie auch die stark negativen Endglieder, Fluor, Chlor, Brom, Sauerstoff, Schwefel, am schwierigsten aus ihren Verbindungen abzuscheiden, oder gehen am leichtesten und häufigsten aus dem freien Zustande in Verbindungen ein. Beispielsweise sind in dem Chlormolecül zwei Atome eines der am stärksten negativen Elemente mit einander verbunden. Bei jeder der zahlreichen Reactionen, durch welche diese Atome getrennt werden, bilden dieselben mit anderen weniger negativen Bestandtheilen neutralere Verbindungen. Ebenso erklärt sich die grosse Reactionsfähigkeit der stark positiven Metalle, des Natriums oder Calciums z. B., dadurch, dass die Atome derselben mit allen anderen Elementen neutralere Verbindungen bilden können als unter sich.

Die Reactionsfähigkeit nimmt ab gegen die Mitte der Atomgewichtsperioden hin, wo sich mehr oder weniger indifferente Elemente, wie Bor, Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff etc. finden. Durch Umsetzungen mit den

Molecülen dieser Elemente von schwächer ausgeprägtem positivem oder negativem Charakter kann eine bessere Ausgleichung der chemischen Gegensätze seltener herbeigeführt werden. Die Beständigkeit des Stickstoffmolecüls beruht vielleicht ebenso sehr auf diesem Umstande als auf der grossen Verwandtschaft der Stickstoffatome gegen einander.

377. Unter den binären Verbindungen der betrachteten Elemente sind *deutlich neutral* diejenigen, deren Bestandtheile in den Atomgewichtsperioden am weitesten von einander abstehen, nämlich die *Halogenverbindungen* der *stark positiven* Metalle, z. B. $NaCl$, $CaCl_2$ etc. Dieselben erleiden in Berührung mit dem gleichfalls neutralen *Wasser keine Zersetzung*. Die meisten anderen Halogenverbindungen dagegen, welche *negativere* Elemente enthalten, *zersetzen sich mit Wasser* in Halogenwasserstoff und Hydroxyde, z. B. $PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + P(OH)_3$. Die Verbindungen, welche durch solche Umsetzungen entstehen, sind neutraler als die zersetzten Verbindungen; denn sie enthalten den positiven Wasserstoff gleichmässiger an die vorwiegend negativen Bestandtheile vertheilt.

Der *Sauerstoff* erscheint nach seiner Stellung in den Atomgewichtsperioden weniger stark negativ als das Chlor. Dem entsprechend vermag derselbe die *stark positiven* Metalle der Alkalien nicht so vollständig zu neutralisiren wie das Chlor. Die Oxyde jener Metalle *setzen sich gleichfalls mit Wasser um* zu Hydroxyden, z. B.: $Na_2O + H_2O = 2NaOH$, wodurch die überwiegend positiven Metallatome sich gleichmässiger vertheilen. — Sehr zahlreiche Oxyde weniger stark positiver Metalle setzen sich mit Wasser nicht in gleicher Weise zu Hydroxyden um, weil sie selbst nahezu ebenso neutrale Verbindungen sind als das Wasser. Auch viele Oxyde der Elemente mit unbestimmtem chemischem Charakter, die sich in der Mitte der Atomgewichtsperioden finden, verhalten sich indifferent gegen das Wasser, z. B. SiO_2, CO und wahrscheinlich auch CO_2, ferner N_2O und NO, aber nicht mehr die höheren Oxyde des Stickstoffs, in welchen der negative Sauerstoff überwiegt. Die letzteren verhalten sich wie die Oxyde der *deutlich negativen* Elemente, wie die Oxyde des Schwefels z. B.; sie unterliegen der Einwirkung des Wassers, indem sie saure Hydroxyde bilden:



$$N_2O_5 + H_2O = 2NO_3H$$
$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2.$$

Der Wasserstoff wird in diesen Fällen wieder gleichmässiger verwendet, um die übrigen negativen Bestandtheile möglichst zu neutralisiren.

378. Die Unterschiede in dem chemischen Charakter der Elemente, von welchen im Vorangehenden die Rede war, können bis heute ihrer Grösse nach nur sehr unvollkommen abgeschätzt werden, noch weniger sicher als die Unterschiede der chemischen Verwandtschaft. Man kann deshalb nicht einen strengen gesetzmässigen Ausdruck für den vermuthlichen Zusammenhang zwischen dem Neutralisationsbestreben und dem Verlauf chemischer Reactionen aufstellen und mit der Erfahrung vergleichen. Auch erklärt die Verschiedenheit des chemischen Charakters zweifellos nicht *alle* chemischen Vorgänge. Man weiss ja mit Bestimmtheit, dass zur Herstellung einer chemischen Verbindung ein chemischer

Gegensatz der Bestandtheile nicht unbedingt erforderlich ist. Mit der Sättigung der chemischen Verwandtschaft muss nicht nothwendig auch Neutralisirung eintreten. Allein ausser dem schon Angeführten sprechen noch mancherlei andere bemerkenswerthe Erfahrungen dafür, dass jener Zusammenhang wirklich einen grossen Theil der chemischen Vorgänge beherrscht.

Man weiss seit lange, dass neutrale Verbindungen mit Bestandtheilen von möglichst verschiedenem Charakter sich vorzugsweise leicht bilden, und man hat diese Erfahrung vielfach benutzt, um durch geeignete Umsetzungen neben jenen neutralen und beständigen Verbindungen andere darzustellen, welche weniger leicht sich bilden oder unbeständiger sind. Es sei nur an die zahlreichen synthetischen Reactionen der organischen Chemie erinnert, welche sich auf diese Erfahrung stützen. Um Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff einzuführen, kann man den Wasserstoff zunächst durch Chlor oder Jod ersetzen und alsdann Kaliumhydroxyd einwirken lassen, wobei sich neben der Hydroxylverbindung neutrales beständiges Chlor- und Jodkalium bildet, z. B.:



$$C_2H_5J + KOH = C_2H_5OH + KJ.$$

Auf demselben Wege wird der Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt, z. B.:



$$CH_3J + CH_3Na = CH_3-CH_3 + NaJ \text{ etc.}$$

Aber auch Reactionen ganz anderer Art werden veranlasst durch das Bestreben neutrale Salze zu bilden, nicht nur Umsetzungen, sondern auch Zersetzungen und Verbindungen. Baryumsuperoxyd, eine ziemlich beständige Verbindung, zersetzt sich mit Schwefelsäure, indem sich neutrales Sulfat und freier Sauerstoff bilden. Chromoxyd mit Kaliumhydroxyd geschmolzen giebt Kaliumchromat, indem Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird. An diesen und ähnlichen Beispielen wurde schon (§. 342) gezeigt, dass man in dem Streben nach Neutralität eine der Ursachen erkennen muss, welche den Uebergang von einer Verbindungsstufe zur andern veranlassen können.

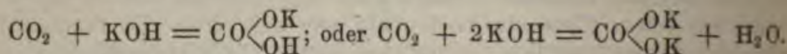
Ferner hat sich gezeigt, dass eine grosse Reihe von Additionserscheinungen, namentlich die Bildung des Salmiaks und ähnlicher Verbindungen (§. 339), sowie auch die Bildung der sogenannten Molecularverbindungen (§. 350), durch den Einfluss des chemischen Gegensatzes sich erklären lassen. Die chemische Verwandtschaft kann eine grössere Anzahl von Atomen in einem Molecül zusammenhalten, wenn diese Atome verschiedenartigen chemischen Charakter haben, als wenn sie gleichartig oder einander ähnlich sind. Es wird durch diese Thatsachen einiges Licht auf die Ursachen der Veränderlichkeit des chemischen Werthes geworfen.

379. Die Atomverkettung der betrachteten Verbindungen wurde bisher unberücksichtigt gelassen. Geht man darauf ein, so findet man noch weitere sehr zahlreiche und wichtige Thatsachen, welche die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von dem Gegensatze positiver und negativer Bestandtheile erkennen lassen. Vor Allem aber tritt der bemerkenswerthe Umstand hervor, dass der Einfluss des chemischen Charakters eines Elementes sich nicht nur auf dessen Verwandtschaft gegen die direct mit ihm verbundenen Bestandtheile erstreckt, sondern

auch weiterhin auf die Affinitäten, welche das Molecül an anderen Stellen zusammenhalten. Wie an dem Kaliumoxyd zu sehen ist, vermag der Sauerstoff allein das stark positive Kalium nicht zu neutralisiren, da K_2O ein stark basisches Oxyd ist. Aber in allen neutralen Kaliumsalzen der Sauerstoffsäuren ist doch das Kalium nach der heutigen Auffassung (§. 325) an Sauerstoff gebunden, z. B. NO_2–O–K. Die negativen Säureradicale bewirken in diesen Salzen die völlige Neutralisirung des Kaliums, obgleich sie mit demselben nur indirect durch Vermittelung des Sauerstoffs zusammenhängen. Das Kaliumatom kann, mit anderen Worten, durch eine Valenz eines Sauerstoffatoms wohl immer gesättigt werden, aber neutralisirt wird es nur, wenn die übrige Valenz des zweiwerthigen Sauerstoffatoms mit deutlich negativen Bestandtheilen verbunden ist. Die Neutralität besteht dagegen nicht, wenn das Sauerstoffatom mit seiner zweiten Valenz positive Bestandtheile bindet, z. B. H oder C_2H_5 oder gar ein zweites Kaliumatom.

Der Wasserstoff des Hydroxyls ist in allen Hydroxyden an Sauerstoff gebunden. Aber je nach dem, was sonst noch mit demselben Sauerstoffatom verbunden ist, verhalten sich die Hydroxyde als Säuren, als Basen oder als mehr neutrale Verbindungen. Das Wasserstoffatom des Hydroxyls wird leicht gegen negative Bestandtheile ausgetauscht, wenn der Sauerstoff schon positive Bestandtheile bindet, wie z. B. in KOH, $Ba(OH)_2$ etc., oder leicht gegen positive Bestandtheile, wenn der Sauerstoff schon mit negativen Bestandtheilen verbunden ist, wie $(HO)NO_2$, $(HO)_2SO_2$, $(HO)_3PO$ etc. Der Austausch geht im Allgemeinen um so leichter von statten, d. h. die Hydroxyde sind um so stärkere Basen oder Säuren, je schärfer ausgeprägt der chemische Charakter der an Sauerstoff gebundenen Bestandtheile ist. Indifferente Bestandtheile oder solche, die ihrem chemischen Charakter nach dem Wasserstoff nahe stehen, machen auch den Wasserstoff des Hydroxyls mehr indifferent, wie z. B. die Kohlenwasserstoffreste in den Alkoholen.

380. Die Umsetzungen, durch welche aus sauren und basischen Hydroxyden neutrale Salze entstehen, beweisen nach der üblichen Auffassung, dass in den neutralen Salzen die entgegengesetzten Bestandtheile mit grösserer Verwandtschaft zusammengehalten werden, als in den nichtneutralen Basen und Säuren, trotzdem jene Bestandtheile in den Salzen nicht direct, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff verbunden sind. Man erkennt die grössere Verwandtschaft in den neutralen Verbindungen aber auch an deren grösserer Beständigkeit gegenüber den Hydroxyden. Sehr viele Hydroxyde, deren Existenz man nach Analogie bekannter und beständiger Sauerstoffsalze erwarten sollte, bilden sich gar nicht oder sind doch nur sehr unbeständig. Das Kohlendioxyd z. B. setzt sich mit Wasser nicht zu einem Hydroxyde um, welches isolirt dargestellt werden könnte. Mit Kaliumhydroxyd oder mit anderen basischen Hydroxyden tritt jedoch sogleich die analoge Umsetzung ein, indem sich Salze bilden, in welchen Sauerstoff die Verbindung der positiven Metalle mit dem negativen Säureradical CO vermittelt, z. B.:



$$CO_2 + KOH = CO\langle{}^{OK}_{OH}; \text{ oder } CO_2 + 2KOH = CO\langle{}^{OK}_{OK} + H_2O.$$

Wenn also in dem hypothetischen nicht darstellbaren Hydroxyde $CO(OH)_2$ die beiden Wasserstoffatome, oder auch nur eines derselben, durch positive Metalle ersetzt sind, so wird die Verbindung bestandfähig. Dieselbe Wirkung wird schon erreicht durch die Einführung von Alkoholradicalen, die nur wenig mehr positiv sind als der ersetzte Wasserstoff. Der Kohlensäureäthyläther, $CO(OC_2H_5)_2$, siedet ohne Zersetzung bei 126°. Sobald aber in diesen beständigeren Verbindungen wieder Wasserstoff an die Stelle der positiven Bestandtheile gesetzt wird, tritt sofort bei gewöhnlicher Temperatur Zerfall ein in Kohlendioxyd und Wasser.

Dieselben Beobachtungen wiederholen sich an anderen sauren Oxyden, z. B. an SiO_2, an SO_2 und sogar an SO_3. Das Hydroxyd, welches nach Analogie mit den Schwefligsäuresalzen aus dem Schwefeldioxyd sich bilden sollte, scheint kaum beständiger als die freie Kohlensäure. In der Schwefelsäure, wo durch Anhäufung von Sauerstoff das Radical entschiedener negativ geworden, ist der Zusammenhalt fester, aber immer noch nicht so fest wie in den Sulfaten der stark positiven Metalle. Denn beim Erhitzen tritt Zersetzung ein in SO_3 und H_2O. — An den basischen Oxyden bemerkt man ähnliche Unterschiede. Die Hydroxyde schwach basischer Metalle, wie z. B. Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, werden leicht in Oxyd und Wasser gespalten bei Temperaturen, welche die entsprechenden Salze ertragen. Das Bleisulfat, PbO_2SO_2, lässt sich bei Gluthhitze ohne Zersetzung schmelzen, während doch PbO_2H_2 gegen 140° und $H_2O_2SO_2$ bei seinem Siedepunkte in Wasser und Oxyd dissociirt werden. An den Wasserstoff kann weder Pb noch SO_2 durch Vermittelung von Sauerstoff sehr fest gebunden werden; aber wenn beide Bestandtheile durch Sauerstoff mit einander verbunden sind, so wird in Folge des stärkeren Gegensatzes die Verwandtschaft und die Beständigkeit erhöht.

Besonders beachtenswerth sind die analogen Erscheinungen, die man an den Verbindungen des Ammoniaks wahrnimmt. NH_3 verhält sich dem Wasser gegenüber ganz ähnlich wie CO_2. Nach der Zusammensetzung und Bildungsweise der sogenannten Ammoniumsalze müsste man die Existenz eines Hydroxydes NH_4OH erwarten, welches aus NH_3 und HOH sich bilden sollte, wie z. B. das Acetat $NH_4O(C_2H_3O)$ aus NH_3 und $HO(C_2H_3O)$. Jenes Hydroxyd ist aber jedenfalls sehr wenig beständig; es konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob dasselbe in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur besteht. Nun ist der basische Bestandtheil der Ammoniumsalze die Atomgruppe NH_4; dieselbe enthält fünfwerthigen Stickstoff, welcher an Sauerstoff und durch dessen Vermittelung an die negativen Bestandtheile der Salze gebunden ist. Der positive Charakter der Ammoniumgruppe, der vermuthlich von der Anhäufung der positiven Wasserstoffatome herrührt, wird verstärkt, wenn man den Wasserstoff durch entschiedener positive Bestandtheile, z. B. schon durch Alkoholradicale, ersetzt. Zugleich wird alsdann die Beständigkeit der entsprechenden Verbindungen grösser. Das Tetramethylammoniumhydroxyd wirkt als Base so stark wie Kaliumhydroxyd; es kann aber auch krystallisirt erhalten werden und zersetzt sich erst bei höheren Temperaturen. — Ersetzt man dagegen den Wasserstoff des Ammoniaks durch negative Bestandtheile, etwa durch Säureradicale, so wird der basische Charakter abgeschwächt bis zum Verschwinden und selbst die den Ammoniumsalzen entsprechenden Verbindungen sind nicht mehr

beständig. Die Verbindung des Acetamids, $NH_2(C_2H_3O)$, mit HCl, welche dem Salmiak entspricht, zersetzt sich sehr leicht in ihre Bestandtheile und das Diacetamid, $NH(C_2H_3O)_2$, bildet keine derartigen Verbindungen mehr. Bemerkenswertherweise aber kann der an Stickstoff gebundene Wasserstoff, der in dem Ammoniak sich indifferent verhält, in dem Diacetamid durch Metalle vertreten werden. Durch Einwirkung von Silberoxyd z. B. entsteht die Verbindung $(C_2H_3O)_2NAg$. Solche Abkömmlinge des Ammoniaks verhalten sich demnach wie Säuren, und zwar aus demselben Grunde wie die Sauerstoffsäuren. Der an Stickstoff gebundene Wasserstoff tauscht sich gegen positive Metalle aus, weil an die übrigen Valenzen desselben Stickstoffatoms negative Bestandtheile gebunden sind.

381. An den zuletzt aufgeführten Beispielen ersieht man zugleich, dass der merkwürdige Einfluss, welchen die entschieden positiven oder negativen Elemente auf entferntere Theile der Molecüle auszuüben vermögen, keineswegs allein durch Sauerstoff vermittelt werden kann. Vermuthlich sind alle mehrwerthigen Elemente dazu im Stande. Wichtige Beispiele kennt man aber namentlich in Bezug auf den Kohlenstoff.

Der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff verhält sich im Allgemeinen indifferent; derselbe kann zwar gewöhnlich leichter durch negative als durch positive Bestandtheile ersetzt werden, allein die Ersetzung erfolgt selten durch einfache Verdrängung (vergl. §. 371). Wenn aber in einem Kohlenwasserstoffe ein Theil der Wasserstoffatome durch stark negative Bestandtheile ersetzt ist, so erlangen andere Wasserstoffatome desselben Molecüls deutlich die Fähigkeit, sich gegen positive Metalle auszutauschen. Die Halogene genügen für diese Wirkung in der Regel noch nicht, wohl aber das sehr stark negative Radical der Salpetersäure NO_2. Das Nitromethan, $CH_3(NO_2)$, hat bereits den Charakter einer Säure. Man kennt Verbindungen wie $CH_2Na(NO_2)$ und $CH_2Ag(NO_2)$, welche aus dem Nitromethan durch einfachen Austausch entstehen. Ebenso reagiren das Bromnitromethan, $CH_2Br(NO_2)$, und das Dinitromethan, $CH_2(NO_2)_2$, deutlich wie Säuren. Das Trinitromethan oder Nitroform, $CH(NO_2)_3$, verhält sich wie eine ziemlich starke Säure; es bildet mit Ammoniak ein neutrales Salz, aus welchem andere Säuren das Nitroform wieder unverändert abscheiden. — Von Interesse ist dabei zu sehen, dass der Einfluss des negativen Radicals NO_2 sich nur auf denjenigen Wasserstoff erstreckt, welcher an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, wie der negative Bestandtheil. Man erkennt dies deutlich an dem Verhalten der vier isomeren Nitrobutane, $C_4H_9(NO_2)$. Drei dieser Verbindungen, deren Constitution durch die folgenden Formeln dargestellt wird, sind schwache Säuren, nämlich:

Normalpropylnitromethan . . $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(NO_2)$
Isopropylnitromethan . . . . $(CH_3)_2CH{-}CH_2(NO_2)$
Methyläthylnitromethan . . . $(CH_3)(C_2H_5)CH(NO_2)$

Das vierte Isomere aber, das

Trimethylnitromethan . . . . $(CH_3)_3C(NO_2)$

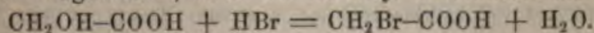
hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es löst sich nicht in Kalilauge wie die drei anderen Isomeren. Es fehlt eben darin gänzlich der Wasser-

stoff an dem Kohlenstoffatom, welches mit der Nitrogruppe verbunden ist. — Indessen muss hervorgehoben werden, dass der neben NO_2 an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff stets auch durch negative Bestandtheile ersetzt werden kann. Selbst das Trinitromethan geht leicht in Bromnitroform, $CBr(NO_2)_3$, oder in Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$, über. Der Einfluss der negativen Bestandtheile ist nicht so entschieden an dem Kohlenstoff wie an dem Sauerstoff.

Gleichwohl erlangen alle organischen Sauerstoffsäuren ihre Säureeigenschaften durch den Einfluss negativer Bestandtheile, welcher durch Kohlenstoff vermittelt wird. Jene Säuren enthalten alle den charakteristischen, gegen Metalle vertauschbaren, Wasserstoff als Hydroxyl, d. h. direct an Sauerstoff gebunden und durch Vermittelung des Sauerstoffs an Kohlenstoff. Diese Art der Atomverkettung macht jedoch eine Kohlenstoffverbindung noch nicht zur Säure. Denn Hydroxyl an Kohlenstoff gebunden findet sich z. B. in allen sogenannten Alkoholen, die nahezu neutrale Verbindungen sind. Die gesättigten Alkohole, z. B. der Aethylalkohol, C_2H_6OH, verhalten sich eher wie schwache Basen, und schwach saure Eigenschaften zeigen sich nur an den sogenannten Phenolen, z. B. an C_6H_5OH, mit relativ geringerem Wasserstoffgehalt.

Säuren entstehen aber, wenn in den Alkoholen 2 H durch O ersetzt werden, wie z. B. die Vergleichung der Formeln des Aethylalkohols, $C_2H_5{-}OH$, und der Essigsäure, $C_2H_3O{-}OH$, lehrt. Die nähere Untersuchung der Constitution der organischen Säuren hat nun weiter gelehrt, dass die Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff stets an demjenigen Kohlenstoffatom erfolgen muss, welches auch das betreffende Hydroxyl festhält. Die organischen Säuren enthalten alle neben ihren anderen Bestandtheilen die Atomgruppe $C\langle^{O}_{OH}$, das sogenannte Carboxyl. Ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom bewirkt durch seinen negativen Charakter, dass der Wasserstoff des Carboxyls sich leicht gegen positive Metalle austauschen lässt, obgleich dieses Wasserstoffatom nur indirect, durch Vermittelung eines zweiten Sauerstoffatoms und ferner durch Vermittelung von Kohlenstoff, mit jenem ersten Sauerstoffatom zusammenhängt.

Der besprochene Einfluss des doppelt an C gebundenen O erstreckt sich ausschliesslich auf das Wasserstoffatom des Carboxyls, nicht etwa noch weiter auf andere Wasserstoffatome desselben Molecüls. Die Ameisensäure enthält jene Atomgruppe nur mit Wasserstoff verbunden: $HCOOH$. Doch kann nur eines der beiden Wasserstoffatome der Ameisensäure gegen Metalle vertauscht werden. — Die mit der Essigsäure isomere Verbindung $O{=}CH{-}CH_2{-}OH$ (der Aldehyd des Glycols), welche auch durch Substitution von O an Stelle von H_2 in dem Aethylalkohol entstanden gedacht werden kann, welche aber dieses O und das Hydroxyl an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthält, ist keine Säure. — Das Molecül der Glycolsäure enthält ein OH an jedem seiner beiden Kohlenstoffatome, aber nur an einem Kohlenstoffatom ausserdem noch Sauerstoff: $CH_2OH{-}COOH$. In Folge dessen wirkt die Verbindung nur als einbasische Säure, zugleich aber mit dem zweiten OH wie ein Alkohol. Das zweite Hydroxyl wird z. B. durch Einwirkung von Bromwasserstoff gegen Brom ausgetauscht, wobei das Carboxyl unverändert bleibt:



$$CH_2OH{-}COOH + HBr = CH_2Br{-}COOH + H_2O.$$

Dieselbe Reaction findet man an allen Alkoholen wieder, aber nicht an den Säuren. — Die Entdeckung der merkwürdigen Thatsache, dass die Glycolsäure und ihre Homologen, namentlich die Milchsäuren, Alkohole und Säuren zugleich seien, lehrte die Ursache kennen, welche die verschiedene Function des Hydroxyls in den Alkoholen und in den Säuren bedingt. Sie bezeichnet einen der wichtigsten Fortschritte der Constitutionslehre.

382. Zahlreiche andere Erscheinungen beweisen, dass die Constitution auf die Aeusserungen der chemischen Verwandtschaft Einfluss habe, ohne dass man jedoch diesen Einfluss immer deutlich auf chemische Gegensätze zurückführen könnte. Dieselben Bestandtheile erweisen sich bei ungleicher Art der Verkettung ungleich fest mit einander verbunden, selbst wenn man von gänzlich verschiedener Anordnung aller Bestandtheile absieht. Es wurde an früherer Stelle im Allgemeinen bemerkt, dass die zahlreichen isomeren Verbindungen, welche bei gewisser Zusammensetzung nach der Atomverkettungslehre möglich erscheinen, zum grossen Theile vermuthlich nicht bestandfähig sind (§. 257). Auch wurde auf die Unbeständigkeit mancher Art der Verkettung als wahrscheinliche Ursache der Umlagerungen innerhalb der Molecüle und der sogenannten Atomwanderungen weiter oben schon hingewiesen (§. 281). Hier sind noch einige beachtenswerthe Thatsachen anzuführen, welche an analog constituirten existenzfähigen Verbindungen bei verhältnissmässig geringer Verschiedenheit der Atomverkettung deutliche Unterschiede in der Beständigkeit und in sonstigen Aeusserungen der chemischen Verwandtschaft erkennen lassen.

Im Anschluss an die Bemerkungen des vorangehenden Paragraphen sei zunächst erwähnt, dass der Wasserstoff in manchen ungesättigten Kohlenwasserstoffen gleichfalls die Fähigkeit zeigt, sich gegen positive Metalle auszutauschen, auch wo keine anderen negativen Bestandtheile in der Verbindung enthalten sind. Man beobachtet diese Fähigkeit an den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe, in deren Molecül zwei Kohlenstoffatome durch sogenannte dreifache Bindung vereinigt sind. Von dem Acetylen selbst kann man z. B. die Verbindungen $HC{\equiv}CNa$ oder $NaC{\equiv}CNa$ darstellen, und besonders leicht bilden sich entsprechende Verbindungen des Allylens mit Kupfer oder mit Silber, z. B. $CH_3{-}C{\equiv}CAg$. Diese Verbindungen verhalten sich alle wie Salze der betreffenden Kohlenwasserstoffe; die letzteren werden durch Säuren, manchmal schon durch Wasser unverändert wieder daraus abgeschieden. — An den höheren Homologen des Acetylens, bei welchen Isomerien möglich sind, lässt sich nachweisen, dass nur derjenige Wasserstoff gegen Metalle austauschbar ist, welcher an die dreifach verbundenen Kohlenstoffatome gekettet ist. Diejenigen Isomeren, welche keinen solchen Wasserstoff enthalten, zeigen auch nicht die Eigenschaften von Säuren. Das Methyläthylacetylen, $C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}CH_3$, giebt z. B. die charakteristischen Metallverbindungen der Acetylenreihe nicht, wohl aber das isomere Propylacetylen, $C_3H_7{-}C{\equiv}CH$.

Die Säureeigenschaften mancher Kohlenwasserstoffe sind nicht etwa dadurch bedingt, dass ein Kohlenstoffatom neben einem Wasserstoffatom ausschliesslich durch Kohlenstoff gesättigt ist. Denn an dem Trimethyl-

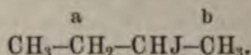
methan, $(CH_3)_3CH$, und anderen ähnlich constituirten Kohlenwasserstoffen sind solche Eigenschaften nicht wahrgenommen worden. Die besprochene Erscheinung muss demnach mit der eigenthümlichen Art der Bindung des Kohlenstoffs im Zusammenhange stehen, welche denselben nur zweiwerthig erscheinen lässt (vergl. §. 342).

383. Nach §. 372 können durch Vergleichung der Geschwindigkeiten analoger Reactionen einige Beziehungen aufgedeckt werden zwischen der Constitution und der Grösse der chemischen Verwandtschaft. Es wurde dort u. A. angeführt, dass *isomere Alkohole* verschieden schnell in Essigsäureäther umgewandelt werden. Die Geschwindigkeit der Aetherificirung, und folglich die Affinitätsdifferenz, welche die Alkoholradicale in die Essigsäureäther überzuführen trachtet, ist nach den angeführten Zahlen am *grössten*, wenn die Alkohole *normale* Constitution haben, *kleiner*, wenn dieselben *secundäre*, am *kleinsten*, wenn sie *tertiäre* Kohlenstoffskelette enthalten. Die Aetherificirungsgeschwindigkeit ist z. B. kleiner bei dem Isopropylalkohol, $(CH_3)_2CHOH$, als bei dem Normalpropylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2-OH$. Unter den Butylalkoholen setzt sich derjenige mit normaler Constitution, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, am schnellsten in Aether um, etwas langsamer der Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$, mit beträchtlich kleinerer Geschwindigkeit das Methyläthylcarbinol, $(CH_3)(C_2H_5)CHOH$, und am langsamsten das Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3COH$. — Die Alkohole spielen bei dem Aetherificirungsprocess die Rolle schwacher *Basen*, welche durch die Essigsäure neutralisirt werden. Die Unterschiede in der Geschwindigkeit des Vorganges deuten also an, dass der basische Charakter der Alkohole um so schwächer wird, je mehr das Kohlenstoffskelett der Alkoholradicale sich verzweigt.

Dieses Ergebniss steht nun in naher Beziehung zu anderen Beobachtungen. Die *Alkohole* werden unter Umständen von Substanzen, welche grosse Affinität zum Wasser haben, in *ungesättigte Kohlenwasserstoffe* umgewandelt, indem sich das Hydroxyl zusammen mit einem H aus dem Alkoholradical als Wasser abspaltet. Die Abspaltung geht, wie die Erfahrung gelehrt hat, schwieriger von statten bei den primären als bei den secundären und tertiären Alkoholen. Manche der Alkohole mit verzweigtem Kohlenstoffskelett verlieren sogar schon Wasser beim Erhitzen in verhältnissmässig nicht sehr hoher Temperatur, z. B. der secundäre Butylalkohol, $(CH_3)(C_2H_5)CHOH$, gegen 250°, oder das Methylisopropylcarbinol (Amylenhydrat), $(CH_3)[CH(CH_3)_2]CHOH$, gegen 200°. Das Hydroxyl wird also *leichter in Form von Wasser abgespalten* in eben jenen Alkoholen, welche sich bei der Aetherificirung als *schwächere Basen* erwiesen haben. Die Beobachtungen an den Alkoholen bestätigen sonach die Regel, die sich bezüglich der analogen Zersetzung saurer und basischer Hydroxyde in §. 380 ergeben hat.

384. Die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Spaltung gesättigter Verbindungen ist noch in anderer Richtung lehrreich. Sie zeigt, dass auch die *Festigkeit der Bindung des Wasserstoffs an Kohlenstoff* von der Constitution abhängen kann. Man kann ungesättigte Kohlenwasserstoffe darstellen, indem man *Halogenverbindungen der Alkoholradicale* der Einwirkung von Kalilauge aussetzt. Dadurch tritt eine Zersetzung ein, ähnlich wie bei den Alkoholen

unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel. *Halogenwasserstoff* wird *abgespalten*, indem der dazu benöthigte Wasserstoff dem Alkoholradical entnommen wird. Dies geschieht jedoch nach ganz bestimmten Regeln. Einmal sind die beiden Atome, welche sich zu Halogenwasserstoff verbinden, vor der Abspaltung stets an direct verbundene („benachbarte") Kohlenstoffatome gekettet; diese Kohlenstoffatome werden nach der Abspaltung durch sogenannte doppelte Bindung zusammengehalten. Ferner aber wird der austretende Wasserstoff stets demjenigen benachbarten Kohlenstoffatom entnommen, welches *am wenigsten Wasserstoff gebunden* hält. So verliert z. B. Butylenjodid zugleich mit dem Jod ein H von dem in folgender Formel mit a bezeichneten Kohlenstoffatom, und nicht von dem mit b bezeichneten:



$$\overset{}{CH_3}\!-\!\overset{a}{CH_2}\!-\!\overset{b}{CHJ}\!-\!CH_3.$$

Es entsteht eine Verbindung mit der Formel $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$, nicht aber $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$. Der Wasserstoff wird demnach fester gehalten an denjenigen Kohlenstoffatomen, welche vorwiegend mit Wasserstoff gesättigt sind, und weniger fest an den Kohlenstoffatomen, die mit mehr als einem anderen Kohlenstoffatom direct verbunden sind.

Mit der besprochenen Erscheinung steht die Regel im Zusammenhange, welche den umgekehrten Vorgang, die *Anlagerung* von *Halogenwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe* beherrscht. Dabei wird die doppelte Kohlenstoffbindung wieder zur einfachen, indem die disponiblen Valenzen durch die Bestandtheile des Halogenwasserstoffs sich sättigen. Der Wasserstoff tritt aber stets an dasjenige Kohlenstoffatom, *welches bereits am meisten Wasserstoff gebunden* hält. Aus Propylen, $CH_3{-}CH{=}CH_2$, entsteht z. B. das *secundäre* Propyljodid, $CH_3{-}CHJ{-}CH_3$, und nicht das normale, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2J$. — Durch *Abspaltung* von JH vermittelst Kalilauge und darauf *folgende Anlagerung* von freiem Jodwasserstoff kann somit das *normale* Propyljodid in das *Iso*propyljodid umgewandelt werden. In letzterem erscheint die chemische Verwandtschaft besser befriedigt (§. 381).

385. Ein weiteres Beispiel, welches die Beziehungen zwischen der *Constitution* und der *Beständigkeit* chemischer Verbindungen beleuchtet, ist die Erfahrung, dass diejenigen Verbindungen, welche *zweimal Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom gebunden* enthalten, *stets sehr leicht sich zersetzen*. Bei solcher Zersetzung wird H und OH als *Wasser* abgegeben, während ein O mit C in doppelte Verbindung tritt. Man kann eine Reihe beständiger alkoholartiger Verbindungen darstellen, welche zwei oder auch mehr OH in dem Molecüle enthalten, z. B. das Glycol, $OH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$, und seine Homologen, oder das Glycerin, $CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH$, etc. Unter allen diesen Verbindungen ist jedoch keine, in deren Molecül mehr als *ein* OH an *ein und dasselbe* Kohlenstoff gebunden wäre. Man kennt wohl ätherartige Verbindungen, die sich von mehrsäurigen Alkoholen der letzteren Art ableiten. Das sogenannte Acetal z. B., $CH_3{-}CH(OC_2H_5)_2$, oder der Essigsäureäthylidenäther, $CH_3{-}CH(OC_2H_3O)_2$, enthalten je zwei Radicale C_2H_5 oder C_2H_3O durch Vermittelung von Sauerstoff an dasselbe Kohlenstoffatom

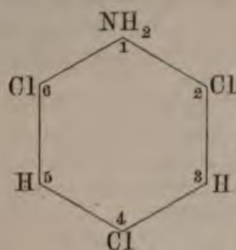
gebunden. Es müsste daraus einer der fehlenden zweisäurigen Alkohole, ein Isomeres zu dem Glycol, sich bilden, wenn man jene Radicale durch Wasserstoff ersetzen könnte. Bei dem Versuche tritt aber sogleich H_2O aus und es entsteht statt des erwarteten Alkohols eine Verbindung mit doppelt gebundenem Sauerstoffatom. Statt $CH_3-CH(OH)_2$ erhält man aus den obigen Aethern Aldehyd, CH_3-CHO, und Wasser.

Auch Versuche anderer Art, zwei OH an ein C zu binden, scheitern in derselben Weise. Man kann von den Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe in der Regel leicht durch Austausch zu Hydroxylderivaten gelangen, indem man auf erstere Wasser (oder Metallhydroxyde) unter geeigneten Umständen einwirken lässt. Man erhält so z. B. Aethylalkohol, C_2H_5OH, aus Aethyljodid, C_2H_5J, oder Glycol, $C_2H_4(OH)_2$, aus Aethylenbromid, CH_2Br-CH_2Br, oder Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, aus dem Chlorid $CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$. Aber mit dem Aethylidenbromid oder dem Acetonchlorid, welche zwei Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, misslingt der Versuch. Aus CH_3-CHBr_2 erhält man wieder CH_3-CHO statt $CH_3-CH(OH)_2$, und aus $CH_3-CCl_2-CH_3$ entsteht $CH_3-CO-CH_3$ anstatt $CH_3-C(OH)_2-CH_3$. — Das Hexachloräthan, CCl_3-CCl_3, giebt ebenso nicht $C(OH)_3-C(OH)_3$, sondern statt dessen Oxalsäure, $COOH-COOH$ und $3H_2O$. An jedem Kohlenstoffatom bleibt wieder nur ein Hydroxyl.

Nach allen diesen Erfahrungen muss man annehmen, dass Verbindungen mit zwei Hydroxylen an ein Kohlenstoffatom gebunden nicht existenzfähig sind. Zuweilen bestehen jedoch solche Verbindungen, wenn neben dem Hydroxyl negative Bestandtheile an dasselbe oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. Das Chloral bildet ein Hydrat, dessen Constitution vermuthlich durch die Formel $CCl_3-CH(OH)_2$ auszudrücken ist. Die Constitution der krystallisirten Mesoxalsäure kann nach einigen ihrer Eigenschaften (vergl. §. 294) durch die Formel $(HO)_2C(COOH)_2$ dargestellt werden. Beide Verbindungen bilden danach Ausnahmen, die wahrscheinlich durch die Gegenwart von Cl_3 oder von 2 COOH in dem Molecüle bedingt sind. Dieselben spalten indessen immer noch mit grösster Leichtigkeit Wasser ab, und werden darum manchmal auch als Verbindungen von CCl_3-CHO oder von $CO(COOH)_2$ mit Krystallwasser angesehen. Sie gehören zu denjenigen Verbindungen, für welche es bisher mit allen bekannten Merkmalen nicht gelungen ist zu entscheiden, ob sie sogenannte Molecularverbindungen sind, die Wasser als solches enthalten, oder ob die Bestandtheile des Wassers, H und OH, durch Atomverkettung darin festgehalten sind (§. 322).

386. Höchst bemerkenswerthen Einfluss auf die chemische Verwandtschaft übt auch die verschiedene relative Stellung aus, die man den Substituenten in den isomeren Benzolderivaten zur Erklärung der Isomerie zuschreiben muss (§§. 283 ff.). Ein Beispiel möge dies zeigen. Das Anilin [Amidobenzol, $C_6H_5(NH_2)$] wird durch Chlor oder Brom leicht angegriffen, indem sich drei Wasserstoffatome gegen Halogen umtauschen. Mehr als drei Wasserstoffatome des Anilins lassen sich aber auf directem Wege nicht ersetzen und die nähere Untersuchung lehrt, dass stets diejenigen beiden Wasserstoffatome der Substitution Widerstand leisten, welche zu dem Amid, NH_2, in

Metastellung stehen. Durch die Einwirkung von Chlor bildet sich also die Verbindung, deren Constitution das beistehende Schema darstellt.



Das Halogen kann nur in Ortho- oder Parastellung gegen das bereits vorhandene NH_3 treten. Die in Ortho- oder Parastellung befindlichen Wasserstoffatome werden auch bei ungemässigter Einwirkung immer sämmtlich durch Halogene ersetzt. Wenn Wasserstoffatome des Anilins in Ortho- oder Parastellung schon gegen andere Bestandtheile ausgetauscht sind, so ergänzt sich die Verbindung bei der Einwirkung der Halogene zu einem Trisubstitutionsproducte des Anilins von derselben Constitution wie das Trichloranilin aus dem Anilin selbst nach obiger Formel. Orthochloranilin (welches NH_2 an der Stelle 1 und Cl an der Stelle 2 enthält, siehe obiges Schema) geht beim Bromiren in Dibromorthochloranilin über; Parachloranilin (mit der Stellung: NH_2 in 1 und Cl in 4) giebt Dibromparachloranilin, Parachlororthonitroanilin (mit der Stellung: NH_2 in 1, NO_3 in 2, Cl in 4) giebt Parachlororthonitrobromanilin etc. — Die Substitution erstreckt sich nur in dem Falle auf mehr als im Ganzen drei Wasserstoffatome, wenn vor der Einwirkung des Halogens bereits Wasserstoffatome in Metastellung gegen NH_2 durch andere Bestandtheile ersetzt waren. Die Substitution findet in diesem Falle gerade so statt, als ob die Substituenten in Metastellung nicht vorhanden wären; sämmtliche Wasserstoffatome in Ortho- oder Parastellung werden ersetzt. Metachloranilin (mit der Stellung: NH_3 in 1, Cl in 3) giebt mit Chlor Tetrachloranilin. Symmetrisches Dichloranilin (mit der Stellung: NH_3 in 1, Cl in 3 und 5) giebt Pentachloranilin. Das Dichloranilin, in welchem Cl die Stellungen 2 und 5 neben NH_3 in 1 einnimmt, liefert dagegen nur Tetrachloranilin, da eines der substituirbaren Wasserstoffatome bereits ersetzt ist.

Beziehungen zwischen der Constitution und den Aeusserungen der chemischen Verwandtschaft hat man auf dem weiten Gebiete der organischen Chemie noch mancherlei aufgefunden oder gemuthmaasst. Die in den vorangehenden Paragraphen angeführten Beispiele müssen jedoch hier genügen, um die Natur dieser Beziehungen zu erläutern. Dieselben verlieren sich vielfach zu sehr ins Einzelne, als dass sie an diesem Orte berücksichtigt werden könnten. Aus dem Beobachtungsmaterial, welches in dem speciellen Theile der organischen Chemie angehäuft ist, werden sich aber ohne Zweifel in Zukunft wichtige Gesetzmässigkeiten für die Verwandtschaftslehre entwickeln lassen.

387. Im Vorangehenden wurden neben der chemischen Verwandtschaft andere Ursachen, welche den Verlauf chemischer Reactionen bestimmen können, nur andeutungsweise berührt. Die ältere Verwandtschaftslehre, wie sie von Bergmann um das Jahr 1780 nach den damaligen Erfahrungen zuerst in bestimmteren Sätzen formulirt wurde, dachte sich in der That alle chemischen Veränderungen durch die Verwandtschaft allein hervorgebracht. Man musste zwar damals schon anerkennen, dass die Grösse der Verwandtschaft nicht unveränderlich sei. Verschiedene Verwandtschaftstafeln (§. 368), welche dieselben

Stoffe in ungleicher Reihenfolge enthielten, wurden aufgestellt für Reactionen auf nassem Wege, in Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, und auf trockenem Wege, ohne die Gegenwart von Lösungsmitteln in höherer Temperatur. Man erklärte die beobachteten Unterschiede durch die veränderte Temperatur; die chemische Verwandtschaft sollte bei verschiedenen Stoffen in ungleicher Weise mit der Temperatur variabel sein. Im Uebrigen aber nahm man an, dass zwischen denselben Stoffen bei gleicher Temperatur stets dieselbe Verwandtschaft bestehe, die nur von der Natur der Stoffe abhängig sei.

Durch die Differenzen dieser constanten Verwandtschaft waren alle chemischen Reactionen zu erklären. Jede Umsetzung sollte so verlaufen, dass die grössere Verwandtschaft soviel als möglich befriedigt würde. Wenn also bei gegebener Temperatur ein Stoff A zu einem anderen C grössere Verwandtschaft hat als zu einem dritten B, so sucht sich nach Bergmann's Ansicht der Stoff C soweit als möglich mit A zu sättigen, ehe er sich mit B verbindet. Wird die Verbindung BC unter geeigneten Umständen mit A zusammengebracht, so wird alles B aus der Verbindung verdrängt, und alles C verbindet sich mit A. Der Stoff B bleibt aber ohne Einwirkung auf die Verbindung AC, wie gross auch seine Menge sei.

Diese Anschauung blieb indessen in manchen Fällen eine Erklärung schuldig. Man beobachtete öfter, dass der Verlauf chemischer Reactionen auch bei gleichbleibender Temperatur durch andere Umstände abgeändert werden konnte, welchen man nach Bergmann einen maassgebenden Einfluss auf die Grösse der chemischen Verwandtschaft nicht zugestand, z. B. durch Anwendung anderer Lösungsmittel oder durch die relative Menge der reagirenden Stoffe. Solche Erfahrungen veranlassten Berthollet zur Aufstellung neuer Ansichten über die chemische Verwandtschaft, welche zu denen Bergmann's vielfach in schroffem Gegensatze standen. Freilich gehören manche der Streitpunkte, die seiner Zeit von hervorragender Wichtigkeit schienen, heute nur noch der Geschichte an. Alles namentlich, was man von beiden Seiten über den Zusammenhang zwischen der Grösse der chemischen Verwandtschaft und der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen muthmaasste, wurde durch die folgende Entdeckung der stöchiometrischen Gesetze werthlos. Allein einige der Gesichtspunkte, auf welche Berthollet zuerst aufmerksam gemacht, haben sich in steigendem Maasse bewährt. Diese sind hier eingehend darzulegen.

388. Die chemische Verwandtschaft ist auch nach Berthollet's Ansicht verschieden gross zwischen Stoffen verschiedener Natur. Berthollet nahm aber nicht mehr an, dass die stärkeren Verwandtschaften stets zuerst und ausschliesslich befriedigt würden, wenn eine andere Wahl bleibt. Er dachte sich vielmehr, dass alle wirksamen Verwandtschaften eines Systems theilweise gesättigt bleiben müssten, so lange die vollständige Sättigung aller nicht möglich ist. Wenn ein Stoff A zu zwei anderen B und C verschieden starke Verwandtschaft hat, und die Menge von A reicht nicht aus, um B und C zugleich vollständig zu sättigen, so bildet sich sowohl die Verbindung AB als auch AC, und von B sowohl als auch von C bleibt ein Theil unverbunden. A vertheilt sich an B

und C, und zwar im Verhältniss der chemischen Anziehungen, die von beiden Stoffen auf A ausgeübt werden.

Wenn die Vertheilung der Bestandtheile im Verhältniss der wirksamen Kräfte eingetreten ist, hört nach Berthollet jede chemische Einwirkung auf. Es tritt chemisches Gleichgewicht ein. Im Zustande des chemischen Gleichgewichtes ist die Vertheilung der Bestandtheile stets dieselbe, wenn die wirksamen Kräfte dieselben sind, unabhängig von der ursprünglichen Anordnung der Bestandtheile. Sättigt man einmal A mit B und lässt eine äquivalente Menge C auf die Verbindung einwirken, oder sättigt man ein anderes Mal A mit C und lässt B darauf einwirken, so wird in beiden Fällen, durch entgegengesetzte Reactionen, ein Theil von A aus der anfänglich entstehenden Verbindung herausgenommen, und jedesmal bilden sich die beiden Verbindungen AB und AC in demselben Verhältniss.

Die wirksamen Kräfte, welche das chemische Gleichgewicht nach Berthollet's Ansicht beherrschen, sind jedoch nicht allein von der chemischen Natur der reagirenden Stoffe, sondern ausserdem von dem Mengenverhältniss dieser Stoffe abhängig. Der Stoff B kann den grösseren Theil von A an sich reissen, trotzdem die Verwandtschaft von A zu C grösser ist, wenn nur B mit entsprechend grösserer Menge wirkt. — Die chemische Anziehung eines Stoffes zu einem anderen ist nach Berthollet proportional seiner im Bereich der Reaction befindlichen Masse. Die Vertheilung der Bestandtheile im Falle des chemischen Gleichgewichtes wird geregelt durch die „chemischen Massen". So nannte Berthollet das Product aus der Verwandtschaft, die von der Masseneinheit eines Stoffes ausgeht, in die gesammte Masse desselben, die sich im Bereiche der Reaction befindet (vergl. §§. 400 ff.). Diese Vorstellung von dem Einflusse der Masse bei chemischen Vorgängen ist für Berthollet's Verwandtschaftslehre von fundamentaler Bedeutung; sie gestattet, das Eingreifen fremdartiger Ursachen in den Verlauf chemischer Reactionen neben der chemischen Verwandtschaft zu erklären.

Die Wirksamkeit der chemischen Verwandtschaften allein muss nach Berthollet stets zu einem Gleichgewichtszustande führen, welcher der stattfindenden Reaction eine Grenze setzt, bevor sie vollendet ist. Da aber die Mehrzahl aller chemischen Reactionen vollständig ist, so müssen andere Ursachen thätig sein, welche das Gleichgewicht stören und aufheben. Als solche Ursachen erkannte Berthollet namentlich zwei Eigenschaften der Stoffe an, die er als Cohäsion und als Elasticität bezeichnete. Unter der Cohäsion verstand er das Bestreben eines Stoffes, den festen Aggregatzustand anzunehmen, besonders sich aus Lösungen auszuscheiden; unter der Elasticität das Bestreben der Stoffe in Gasform überzugehen. Die Wirksamkeit dieser beiden Eigenschaften beruht darauf, dass vermöge derselben einer oder der andere der reagirenden Stoffe sich dem Bereiche der chemischen Reaction entziehen kann; wenn zwischen flüssigen Stoffen, etwa in einer Lösung, eine Umsetzung stattfindet, und eines der Producte scheidet sich als fester Körper oder als Gas aus, so wird das in der Lösung eingetretene Gleichgewicht gestört werden. Um dasselbe wieder herzustellen, müssen sich neue Mengen des fest oder gasförmig ausgeschiedenen Körpers durch die Wechselwirkung der übrigen Stoffe bilden. Die theilweise Umsetzung

schreitet weiter vor und es ist klar, dass dieselbe vollständig beendet werden kann, wenn das eine Reactionsproduct stets wieder von Neuem, sobald es entsteht, durch Cohäsion oder durch Elasticität dem Bereiche der chemischen Action entzogen wird.

Bringt man zu einer Lösung von Kaliumacetat soviel Schwefelsäure, dass alles Kalium an Schwefelsäure gebunden werden könnte, so würde nach Bergmann sogleich Kaliumsulfat gebildet und alle Essigsäure frei gemacht werden, da die Verwandtschaft der Schwefelsäure diejenige der Essigsäure überwiegt. Im Sinne Berthollet's würde dagegen zunächst nur eine Theilung des Kaliums stattfinden, im Verhältniss der chemischen Massen. Die Lösung würde Acetat neben freier Essigsäure und Sulfat neben freier Schwefelsäure enthalten, und bei diesem Zustande müsste es bleiben, so lange aus der Lösung nichts ausgeschieden wird. Krystallisirt aber bei niedriger Temperatur Kaliumsulfat aus, so besteht zwischen den gelösten Stoffen nicht mehr Gleichgewicht. Die freie Schwefelsäure muss dem noch vorhandenen Kaliumacetat eine neue Menge Kalium entziehen, bis wieder die Vertheilung des Kaliums an die beiden Säuren dem Verhältniss der chemischen Kräfte entspricht, und wenn jetzt wieder Kaliumsulfat auskrystallisirt, so wiederholt sich derselbe Vorgang, bis endlich alles Acetat zersetzt ist. — Zu demselben Endziel kann man aber auch durch Erhitzen der Lösung gelangen, wodurch ein Theil der Essigsäure verflüchtigt wird. Die freie Schwefelsäure muss alsdann auch eine neue Menge Essigsäure frei machen, um das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen, und wenn die Verflüchtigung der Essigsäure fortdauert, so bleibt schliesslich nur noch Kaliumsulfat in der Lösung.

Löst man ein Gemenge von Natriumsulfat und Kaliumnitrat in Wasser auf, so erfolgt nach Bergmann nur dann eine Umsetzung, wenn Natriumnitrat und Kaliumsulfat durch grössere Verwandtschaft zusammengehalten sind als die ursprünglichen Salze. Die Umsetzung ist in diesem Falle vollständig; es wird je nach dem Mengenverhältnisse der Salze alles Kalium in Sulfat oder alles Natrium in Nitrat übergeführt. Nach Berthollet enthält aber die Lösung jedenfalls sowohl Natriumsulfat und Kaliumnitrat, als auch Natriumnitrat und Kaliumsulfat, in einem Verhältnisse, welches durch die chemischen Massen bestimmt wird. — Ebenso müssen sich nach Berthollet zunächst die vier möglichen Salze bilden, wenn man Natriumsulfat mit Baryumnitrat in wässeriger Lösung mischt. Die ungleiche Grösse der Verwandtschaft des Natriums und Baryums zur Schwefelsäure und zur Salpetersäure kann allein nicht bewirken, dass sich alles Baryumsalz in Sulfat verwandelt. Die wirklich beobachtete vollständige Umsetzung ist nach Berthollet nur eine Folge der Unlöslichkeit des Baryumsulfates, welche dieses Salz stets wieder der chemischen Action entzieht, sobald es sich bildet; dadurch wird das Gleichgewicht gestört, bis die Umsetzung vollendet ist.

Wie an diesen Beispielen erläutert, so findet stets nach Berthollet eine theilweise Umsetzung statt, wenn die chemische Verwandtschaft allein wirksam ist, und bei jeder vollständigen Umsetzung, wo Bergmann nur Wirkungen der ungleich grossen Verwandtschaften sah, sind nach Berthollet andere Umstände thätig, welche in der geschilderten Weise die Reactionen zu Ende führen können

389. Die Erfahrung der folgenden Zeiten hat Berthollet's Ansichten zwar in manchen Punkten modificirt, aber im Wesentlichen doch bestätigt. Sehr zahlreiche Erscheinungen werden heute nach Berthollet's Auffassung erklärt, freilich ohne dass Bergmann's entgegenstehende Ansichten überall gänzlich verlassen wären.

Zunächst können mancherlei Thatsachen angeführt werden, die beweisen, dass eine Theilung im Sinne Berthollet's und im Widerspruch mit Bergmann eintritt, wenn das Mengenverhältniss der reagirenden Stoffe nicht gestattet, sämmtliche Verwandtschaften gleichzeitig zu befriedigen. Entzündet man ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, in welchem die Menge des Sauerstoffs nicht hinreicht, die beiden brennbaren Gase völlig zu oxydiren, so bildet sich stets sowohl Wasser als auch Kohlendioxyd, auch wenn der Wasserstoff oder das Kohlenoxyd allen vorhandenen Sauerstoff allein aufnehmen könnte. — Wenn Wasserdampf bei höheren Temperaturen auf metallisches Eisen einwirkt, so reisst letzteres einen Theil des Sauerstoffs an sich und setzt Wasserstoff in Freiheit, aber ein anderer Theil des Wasserdampfes bleibt mit dem gebildeten Wasserstoff vermischt, wie lange auch die Einwirkung dauert. — Bringt man Chlorbaryum in eine Lösung, die neben einander die Kaliumsalze der Kohlensäure und der Chromsäure enthält, so wird nicht etwa eine der beiden Säuren zuerst vollständig als unlösliches Baryumsalz ausgeschieden, sondern in der Lösung bleiben stets Antheile von beiden Kaliumsalzen, bis Chlorbaryum im Ueberschuss zugegen ist. Aehnliche Resultate beobachtet man in sehr vielen, aber allerdings nicht in allen Fällen, wo die Bildung zweier unlöslicher Salze aus löslichen Bestandtheilen möglich ist (vergl. §. 399).

Chlorwasserstoff zersetzt theilweise Calciumoxalat oder Schwefelzink, so dass stets eine Lösung entsteht, die neben freier Chlorwasserstoffsäure auch Chlorcalcium und freie Oxalsäure oder Chlorzink und freien Schwefelwasserstoff enthält. So lange noch von dem festen Körper vorhanden ist, steigt die zersetzte Menge desselben mit der Menge der angewendeten Salzsäure. Aber niemals wird soviel zersetzt und gelöst, als die vorhandene Salzsäuremenge lösen könnte. — Wismuthchlorid wird von Wasser zum Theil zersetzt in unlösliches Oxychlorid, $BiOCl$, und freien Chlorwasserstoff, zum anderen Theil aber unverändert gelöst. Chlor wird also gegen Sauerstoff ausgetauscht, aber nicht alles vorhandene Wasser und nicht die ganze Menge des Chlorides gehen diese Reaction ein. — Dieselbe partielle Zersetzung durch Wasser erleiden auch Wismuthnitrat, Quecksilbersulfat und manche andere Salze der schweren Metalle.

Aethylalkohol und Essigsäure setzen sich (wie viele andere Alkohole und Säuren) in Essigäther und Wasser um. Die Reaction verläuft bei angemessen hoher Temperatur ziemlich rasch; sie schreitet aber nur so lange fort, bis von äquivalenten Mengen des Alkohols und der Säure etwa 66 Proc. in Aether verwandelt sind (§. 372). Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Einwirkung zwar äusserst langsam vor sich, aber selbst nach 17 Jahren war bei einem Versuche die genannte Grenze nicht überschritten.

In den angeführten Beispielen lässt sich die Unvollständigkeit der betreffenden Reactionen und die Vertheilung der Bestandtheile leicht erkennen, weil sich einzelne der betheiligten Stoffe vermöge ihres Aggregat-

zustandes selbst von den übrigen scheiden oder leicht durch einfache Mittel getrennt werden können. In anderen Fällen mussten complicirtere Hülfsmittel dienen. Man weiss z. B., dass Jodäthyl mit Schwefelnatrium (Na_2S) Schwefeläthyl $(C_2H_5)_2S$ liefert, dagegen mit Natriumhydrosulfid ($NaSH$) Mercaptan $(C_2H_5)SH$. Nun beobachtet man, dass eine wässerige Lösung des Schwefelnatriums stets beide Aethylverbindungen erzeugt, und zwar um so mehr Schwefeläthyl und um so weniger Mercaptan, je weniger Wasser zugegen ist. Daraus hat man geschlossen, dass Schwefelnatrium sich mit Wasser beim Auflösen theilweise zu Natriumhydrosulfid und Natriumhydroxyd umsetzt, in steigender Menge mit zunehmender Verdünnung.

Die ungleiche Löslichkeit derselben Substanzen in verschiedenen Flüssigkeiten gestattet manchmal, die partielle Umsetzung nachzuweisen. Giesst man eine wässerige Lösung, die aus äquivalenten Mengen Strontiumnitrat und Kaliumacetat bereitet ist, in einen Ueberschuss von Alkohol, so fällt Strontiumnitrat als unlösliches Pulver aus, aber nur etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Menge; $^2/_3$ der Salpetersäure bleibt durch Kalium neutralisirt in der Lösung. Stellt man die wässerige Lösung aus äquivalenten Mengen Strontiumacetat und Kaliumnitrat her, so erhält man bei gleichem Verfahren nahezu dieselbe Menge Strontiumnitrat als Niederschlag. In beiden Fällen ist demnach durch theilweise Umsetzung dieselbe Anordnung der Bestandtheile hergestellt worden, vorausgesetzt, dass die Fällung durch Alkohol den Zustand der Salze in der wässerigen Lösung nicht verändert habe. — Die Löslichkeit mancher Salzgemische deutet gleichfalls auf eine theilweise Umsetzung der Bestandtheile in der Lösung hin. Eine mit Kaliumchlorat gesättigte Lösung kann nach dem Zusatz von Chlornatrium weitere Mengen des Chlorates aufnehmen, als ob durch eine Umsetzung der Gehalt der Lösung an diesem Salze vermindert worden sei (vergl. §. 41).

Endlich hat man aus Diffusionserscheinungen auf die theilweise Umsetzung gelöster Stoffe geschlossen. Lässt man eine Lösung äquivalenter Mengen von Chlorkalium und Natriumsulfat in überstehendes reines Wasser diffundiren und analysirt nach einiger Zeit die oberen Schichten, so findet man darin nicht mehr dieselbe Zusammensetzung wie in der ursprünglichen Lösung, in Folge der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeiten der gelösten Salze. Aber auch Chlor und Kalium, und ebenso Schwefelsäure und Natrium sind nicht mehr genau äquivalent, und daraus geht hervor, dass eine Vertheilung des Chlors und der Schwefelsäure an die beiden Metalle stattgefunden haben muss. Bereitet man die Lösung aus äquivalenten Mengen von Chlornatrium und Kaliumsulfat, so ist die Zusammensetzung der oberen Schichten nach gleicher Zeit dieselbe wie vorher. Auch in diesem Falle hat also partielle Umsetzung stattgefunden, die zu derselben Vertheilung führte. — Versetzt man eine Lösung von Magnesiumchlorid mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure und lässt durch eine Membran in reines Wasser diffundiren, so ergiebt die Analyse des Diffusates nach einer Stunde auf 2,6 Aeq. Magnesium 8,6 Aeq. Chlor und 5,6 Aeq. Schwefelsäure. Nahezu dieselbe Zusammensetzung zeigte das Diffusat, als ursprünglich Magnesiumsulfat mit der äquivalenten Menge Chlorwasserstoff gemischt waren. Je grösser aber die Menge der Schwefelsäure, desto mehr

Chlor war diffundirt. Daraus folgt wieder, dass sich in der Lösung das Magnesium an die beiden Säuren vertheilt hat. — Eisenchlorid wird durch Wasser allein schon theilweise zersetzt in lösliches sogenanntes colloidales Eisenoxydhydrat, welches durch thierische Membran nicht diffundiren kann, und in freie Salzsäure, die sich durch Dialyse von dem Oxyde trennen lässt. — Alle diese Versuche sind freilich nur dann beweisend, wenn man nicht annimmt, dass durch die Diffusion selbst chemische Veränderungen hervorgebracht werden können.

390. Zur Prüfung der Berthollet'schen Ansichten sind streng genommen alle die Untersuchungsmethoden unzulässig, die eine Trennung der reagirenden Stoffe von einander erfordern, namentlich wenn es sich darum handelt, nicht nur partielle Umsetzung überhaupt zu constatiren, sondern auch den Betrag derselben zu ermitteln. Denn durch die Trennung der reagirenden Bestandtheile wird das chemische Gleichgewicht gestört und die Vertheilung der Bestandtheile abgeändert. Um diesen Einwurf zu vermeiden, hat man vielfach versucht, die Umsetzungen in Lösungen vermittelst solcher physikalischer Eigenschaften der gelösten Stoffe zu verfolgen und zu messen, die sich an der unveränderten Lösung selbst erkennen lassen. Die Färbung z. B. kann zu diesem Zwecke dienen. Ferrinitratlösung wird durch Zusatz von Sulfocyankalium blutroth gefärbt in Folge der Bildung von Ferrisulfocyanat. Ein Ueberschuss des Kaliumsalzes erhöht die Färbung; die Umsetzung ist daher bei der Einwirkung äquivalenter Mengen noch nicht vollständig. — Eisenchlorid mit Salicylsäure versetzt, zeigt die tiefe Purpurfarbe des Ferrisalicylates, welche auf Zusatz wachsender Mengen von Chlorwasserstoff allmälig wieder verblasst. Diese Erscheinung deutet gleichfalls auf eine Theilung des Eisens zwischen der Salicylsäure und Chlorwasserstoffsäure, die abhängig ist von der relativen Menge der beiden Säuren. — Mit Hülfe des Spectroskops kann man feinere Unterschiede in der Färbung nachweisen, z. B. zwischen den Lösungen von Kaliumchromat und freier Chromsäure, und durch geeignete photometrische Messungen (deren Ausführung in der ersten Abtheilung dieses Bandes beschrieben ist) kann man die relativen Mengen einzelner farbiger Bestandtheile einer Lösung bestimmen. Auf solche Weise war es z. B. möglich zu erkennen, dass Kohlensäure aus neutralem Kaliumchromat die Chromsäure theilweise, etwa zu $^2/_3$ austreibt.

Ein anderes Mittel von allerdings noch mehr beschränkter Anwendbarkeit bietet der Magnetismus. Eine eisenhaltige Lösung wird von dem Magneten angezogen mit einer Kraft, die dem Gehalte der Lösung an Eisen proportional ist. (Ueber die Messung dieser Kraft vergleiche in der ersten Abtheilung dieses Bandes.) Bei gleichem Gehalte ist aber die magnetische Kraft verschieden, je nach der Verbindung, in welcher das Eisen enthalten ist. Der Magnetismus der gleichen Eisenmenge in einer Lösung des sogenannten colloidalen Eisenoxydhydrates ist nur etwa $^1/_5$ so stark, als in einer Lösung von Eisenchlorid, die mit Chlorwasserstoff in grossem Ueberschuss versetzt ist. In einer nahezu neutralen Lösung von Eisenchlorid findet man dagegen eine mittlere Stärke des Magnetismus, die mit steigender Verdünnung abnimmt und sich dem Magnetismus der Oxydhydratlösung nähert. Daraus muss man schliessen,

dass das Chlorid durch das Lösungswasser theilweise zersetzt wird, wenn kein Ueberschuss der Säure zugegen ist. Aus der Stärke des Magnetismus verschiedener Lösungen kann überdies berechnet werden, wie weit darin die Zersetzung fortgeschritten ist (§. 402).

In der physikalischen Abtheilung dieses Bandes wird gezeigt, wie man den Gehalt einer Lösung bestimmen kann, wenn die gelösten Substanzen die Fähigkeit haben, die *Polarisationsebene des Lichtes zu drehen*. Diese Eigenschaft wird ja praktisch zur Analyse von Zuckerlösungen verwerthet. Dieselbe Methode gestattet aber auch die Vertheilung der Bestandtheile in einer Lösung zu verfolgen, wenn die möglichen Verbindungen jene Eigenschaft in ungleichem Grade besitzen. Dies ist z. B. der Fall für die Alkaloide Chinin, Brucin und Codeïn und deren Salze. Auf dem angedeuteten Wege konnte daher festgestellt werden, dass eine Säuremenge, die zu einem Gemisch zweier jener Basen gesetzt wird, die aber zu deren völliger Sättigung nicht ausreicht, sich stets zwischen beiden Basen theilt, wie es *Berthollet*'s Ansicht verlangt (§. 402).

Man hat ferner versucht, durch sehr genaue Bestimmung des *specifischen Gewichtes* von Lösungen den Zustand der darin enthaltenen Salze zu erkennen. Denkt man sich das specifische Gewicht einer Lösung von passender Concentration als bekannt, so berechnet sich daraus leicht das Volum derjenigen Menge der Lösung, welche *ein* Moleculargewicht der gelösten Stoffe enthält. Es fand sich nun bei einer Versuchsreihe, die mit Lösungen von *Natriumsulfat* und *Chlorwasserstoff* oder von *Chlornatrium* und *Schwefelsäure* bei 20° angestellt wurde, Folgendes:

1)	4000 g Lösung mit Na_2SO_4 (142 g) erfüllen . .	3874,71 ccm
2)	2000 g Lösung mit 2 HCl (73 g) „ . .	1964,81 „
	Die Lösungen 1. und 2. zusammen „ . .	5839,52 ccm
3)	6000 g Lösung mit Na_2SO_4 + 2 HCl „ . .	5852,52 „
	Bei der Vermischung der Lösungen 1. und 2. fand folglich *Ausdehnung* statt um . .	13,00 ccm
4)	4000 g Lösung mit 2 NaCl (117 g) erfüllen . .	3918,21 ccm
5)	2000 g Lösung mit H_2SO_4 (98 g) „ . .	1936,81 „
	Die Lösungen 4. und 5. zusammen „ . .	5855,02 ccm
6)	6000 g Lösung mit 2 NaCl + H_2SO_4 „ . .	5852,50 „
	Bei der Vermischung der Lösungen 4. und 5. fand folglich *Contraction* statt um . .	2,52 ccm

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass bei der Einwirkung sowohl von Chlorwasserstoff auf Natriumsulfat als auch von Schwefelsäure auf Chlornatrium eine theilweise Umsetzung stattgefunden hat, welche in beiden Fällen dieselbe Ordnung der Bestandtheile des Lösungsgemisches herbeiführte. Die beiden Lösungsgemische 3. und 6. enthalten in der That in derselben Wassermenge dieselben Bestandtheile, die jedoch vor der Vermischung verschieden vertheilt waren, einmal als Na_2SO_4 und 2 HCl, das andere Mal als 2 NaCl und H_2SO_4. Man muss in solchem Falle von vornherein erwarten, dass die beiden Gemische identisch sind, und wirklich

haben dieselben gleiches Volum. Man muss ferner annehmen, dass das Volum der Mischung unverändert geblieben wäre, wenn keine Einwirkung der gelösten Stoffe stattgefunden hätte. Denn die Verdünnung der Lösungen ist bereits so gross, dass die Vermehrung der relativen Wassermenge durch die Vermischung erfahrungsmässig keine Wirkung auf das Volum mehr ausübt. — Die vollständige Verdrängung der Schwefelsäure durch Salzsäure aus dem Natriumsulfat hätte aber eine Volumvermehrung von 15,50 ccm bewirken müssen; denn soviel beträgt der Unterschied des Volums der Lösung von Natriumsulfat plus der Lösung von Chlorwasserstoff gegen das Volum der Lösung von Chlornatrium plus der Lösung von Schwefelsäure. Ebenso gross hätte die Contraction sein müssen, wenn sich im zweiten Falle Chlornatrium mit Schwefelsäure vollständig in Natriumsulfat und Chlorwasserstoff umgesetzt hätten. Die Beobachtung ergiebt nun wirklich eine Ausdehnung bei der Reaction von Chlorwasserstoff auf Natriumsulfat und eine Contraction bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium, d. h. die Volumänderung erfolgt jedesmal in dem Sinne, in welchem sie bei vollständiger Verdrängung der anfangs gebundenen durch die zugesetzte freie Säure hätte erfolgen müssen. Allein die Aenderung ist in beiden Fällen kleiner als bei vollständiger Verdrängung; sie entspricht also jedesmal einer nur partiellen Umsetzung. Aus der Grösse der Volumänderung hat man auch den Betrag der Umsetzung berechnen können. Unter Berücksichtigung einiger Nebenumstände, die hier nicht näher zu berühren sind, fand sich, dass etwa $^2/_3$ des Natriums als Chlornatrium und $^1/_3$ als Natriumsulfat in den resultirenden Lösungen enthalten ist.

Die Resultate der Versuche, welche nach vorstehender Methode, gestützt auf das specifische Gewicht der Lösungen, angestellt sind, stimmen sehr gut überein mit den Ergebnissen einer anderen Methode, welche auf die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation basirt ist. Das Princip der letzteren Methode kann erst weiter unten (§. 469) besprochen werden. Es soll hier nur angeführt sein, dass man dadurch dieselbe Vertheilung äquivalenter Mengen von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure an Natron erkannt hat, wie durch die volumetrische Methode.

Die quantitativen Resultate der dargelegten Untersuchungsmethoden werden unten (§. 402) noch eingehender zu betrachten sein. Hier kam es zunächst nur darauf an zu zeigen, dass eine partielle Umsetzung häufig nachgewiesen werden kann, wo nach der älteren Verwandtschaftslehre vollständige Umsetzung erfolgen sollte. Dieses aber lehrt die Gesammtheit der besprochenen Thatsachen unzweifelhaft.

391. Es ergiebt sich aber auch zugleich, dass die partielle Umsetzung nicht etwa durch zufällige Umstände, durch mechanische Hindernisse der Einwirkung, durch unvollständige Mischbarkeit u. s. w., bedingt wird, sondern dass dieselbe wirklich zu einer solchen Vertheilung der reagirenden Bestandtheile führt, bei welcher die Reaction aufhören muss, weil chemisches Gleichgewicht herrscht.

Man erkennt unschwer diese Ursache der Begrenzung daran, dass bei anfänglich entgegengesetzter Vertheilung der Bestandtheile entgegengesetzte Umsetzungen dieselbe endliche Vertheilung herzustellen streben. Bei einigen der angeführten Beispiele

wurde bereits erwähnt, dass man solche entgegengesetzte Reactionen wirklich beobachtet. Eine Mischung von Natriumacetat mit Strontiumnitrat giebt denselben Bruchtheil des Strontiums als festes Nitrat, wie eine Mischung von Natriumnitrat mit Strontiumacetat, wenn man nach der Einwirkung jenes Nitrat durch Alkohol ausfällt. Aus Lösungen von Chlorkalium und Natriumsulfat diffundiren die Bestandtheile in demselben Mengenverhältniss, wie aus einer Lösung von Chlornatrium und Kaliumsulfat von gleichem Gehalte. Ebenso ergab sich ein gleich zusammengesetztes Diffusat, als einmal eine Lösung mit Chlormagnesium und Schwefelsäure, das andere Mal von Magnesiumsulfat und Chlorwasserstoff dialysirt wurde. Die Beobachtungen über das specifische Gewicht und die Wärmeentwickelung endlich lehrten, dass in verdünnten Lösungen durch partielle entgegengesetzte Umsetzung aus Chlornatrium und Schwefelsäure, wie aus Natriumsulfat und Chlorwasserstoff, jedesmal die vier möglichen Salze in demselben Verhältniss entstehen.

Die Möglichkeit entgegengesetzter Reactionen lässt sich in den meisten angeführten und noch manchen anderen Fällen unmittelbar erkennen, wenn auch eine gemeinschaftliche Grenze dieser Reactionen nicht immer erreicht werden kann. Ein Gasgemisch von der Zusammensetzung $CO + H_2 + O$ giebt beim Verbrennen, wie erwähnt, ein Gemisch von Wasserdampf und Kohlendioxyd mit unverbranntem Kohlenoxyd und Wasserstoff. Dieselben Bestandtheile könnten auch Mischungen bilden von der Zusammensetzung $CO_2 + H_2$ oder $H_2O + CO$. Aber in keiner dieser Mischungen besteht chemisches Gleichgewicht; denn beim Durchleiten durch glühende Röhren setzen sich Kohlendioxyd und Wasserstoff theilweise zu Kohlenoxyd und Wasserdampf um, Wasserdampf und Kohlenoxyd dagegen theilweise in Kohlendioxyd und Wasserstoff, — zwei entgegengesetzte Reactionen, welche jedes der beiden Systeme zu einem ähnlichen Endzustande führen, wie er sich bei der unvollständigen Verbrennung direct herstellt. — Die Aether organischer Säuren, die aus Alkohol und Säure unter Austritt von Wasser sich bilden, werden in reinem Zustande durch Wasser wieder in Säure und Alkohol zerlegt. Diese Zerlegung führt bei hinlänglicher Dauer der Einwirkung zu derselben Zusammensetzung des Reactionsgemisches, welche auch die erstere Umsetzung begrenzt. — Eisenoxyd wird durch Wasserstoff reducirt, indem sich Wasserdampf und metallisches Eisen bilden, aber auch Eisen und Wasserdampf können sich rückwärts in Eisenoxyd und Wasserstoff umsetzen, und beide Reactionen hören auf, sobald Wasserstoff und Wasserdampf in gewissem Verhältniss gemischt sind. — Chlor verdrängt das Brom aus Bromsilber in der Hitze. Lässt man aber einen Ueberschuss von Brom bei etwa 400° auf Chlorsilber einwirken, so wird Chlor durch Brom verdrängt. Beide entgegengesetzte Reactionen müssen bei einem gemeinschaftlichen Grenzzustande Halt machen, wenn das verdrängte Halogen nicht aus dem Bereiche der Reaction entfernt wird.

392. Alle sogenannten reciproken Reactionen, von denen jede die Endproducte der anderen in ihren Anfangszustand überzuführen strebt, sprechen zu Gunsten der Ansichten Berthollet's. Man kann sich nichts Anderes denken, als dass dieselben zu einem gemeinschaftlichen Zustande des chemischen Gleichgewichtes hinführen, welches die vollständige Umsetzung in dem einen wie in dem anderen Sinne unmöglich macht. Die

Herstellung dieses Gleichgewichtszustandes erfolgt freilich selten momentan; sie verlangt im Gegentheil häufig sehr lange Zeit, namentlich wenn die betreffenden Reactionen sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen, und wenn feste Körper dabei betheiligt sind. Baryumsulfat setzt sich mit Kaliumcarbonat um, und Baryumcarbonat mit Kaliumsulfat; aber beide entgegengesetzte Reactionen vollziehen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam. Um die gemeinschaftliche Grenze derselben aufzufinden, hat man äquivalente Mengen der Verbindungen während verschieden langer Zeit auf einander einwirken lassen. Die Analyse der Reactionsproducte in zwei Versuchsreihen, die bei 3⁰ mit Lösungen angestellt sind, welche je ein Moleculargewicht der Kaliumsalze auf 100 Moleculargewichte Wasser enthielten, ergab Folgendes. Von dem Baryumcarbonat waren durch Kaliumsulfat in Baryumsulfat umgewandelt:

nach	3	50	400 Tagen
	65,2	90,5	92,9 Procent;

dagegen waren von dem Baryumsulfat in der zweiten Versuchsreihe durch Kaliumcarbonat nicht verändert:

nach	3	50	410 Tagen
	98,0	96,5	95,9 Procent.

Die beiden Systeme nähern sich also von entgegengesetzten Anfangszuständen einem gemeinschaftlichen Endzustande, bei welchem 93 bis 95 Proc. des Baryums als Sulfat, der Rest als Carbonat vorhanden sein muss. Die Einwirkung verlangsamt sich immer mehr, je näher das System dem Endzustande kommt, — eine charakteristische Eigenschaft aller derartigen Reactionen. Bei noch grösserer Versuchsdauer würde vermuthlich die Identität des Endzustandes sich vollkommener zeigen. — Bei 100⁰ geht die Einwirkung etwas schneller vor sich; es fand sich in zwei analogen Versuchsreihen bei dieser höheren Temperatur, dass von dem Baryumcarbonat in Sulfat umgewandelt waren:

nach	1	25	72 Stunden
	43,6	66,5	72,1 Procent;

dagegen blieben von dem Baryumsulfat in der zweiten Versuchsreihe unverändert:

nach	0,73	24	70 Stunden
	81,3	76,6	76,1 Procent.

Der gemeinschaftliche Endzustand ist hier ein anderer als bei niedrigerer Temperatur; er ist erreicht, wenn zwischen 72 und 76 Proc. des Baryums als Sulfat vorhanden sind. Die Verlangsamung der Reaction in der Nähe des Endzustandes vereitelt auch hier die genauere Ermittelung der Grenze.

393. Wenn feste Körper betheiligt sind, kann die Herstellung und Erkennung des chemischen Gleichgewichts noch in anderer Weise erschwert sein, weil feste Körper in verschiedenen Zuständen existiren

können, in welchen auch die chemischen Eigenschaften nicht ganz unverändert sind. Fällt man Calciumcarbonat aus kalter Lösung von Chlorcalcium durch Kaliumcarbonat, so erscheint dasselbe als ein voluminöser Niederschlag von gallertartiger Beschaffenheit. Bringt man zu diesem Niederschlag sofort eine Lösung von Kaliumoxalat, so wird derselbe sehr rasch in Calciumoxalat umgewandelt; nach einer halben Stunde findet man fast alle Oxalsäure im Niederschlag, wenn die Mengenverhältnisse dies gestatten. Giesst man zuerst das Kaliumoxalat und danach das Kaliumcarbonat zu dem Chlorcalcium, so findet man bei gleichen Mengenverhältnissen nach einer halben Stunde nahezu dieselbe Zusammensetzung des Niederschlages wie vorher. Das anfangs gebildete Oxalat wird in dieser Zeit nur sehr wenig von dem Carbonat angegriffen; die grösste Menge der Oxalsäure bleibt im Niederschlag. Danach scheint bei diesem Zustande chemisches Gleichgewicht zu bestehen. Wenn man jedoch Niederschlag und Lösung während längerer Zeit in Berührung lässt, so zeigt sich in beiden Fällen eine allmälig fortschreitende Umwandlung des Calciumoxalates in Carbonat. Diese Erscheinung steht offenbar damit im Zusammenhang, dass das Calciumcarbonat nach einiger Zeit krystallinischen Zustand annimmt. — Von einer Lösung, die nur Kaliumoxalat enthält, wird aber auch das krystallinische Calciumcarbonat angegriffen. Es muss daher eine Lösung von Kaliumoxalat und Carbonat in bestimmtem Verhältniss geben, die keines der beiden Kalksalze mehr angreift. Diese Lösung muss jedoch über dem gallertartigen Calciumcarbonat eine andere Zusammensetzung haben als über dem krystallinischen.

Das chemische Gleichgewicht über frisch entstandenen Niederschlägen scheint öfter kein definitives zu sein. Ein anderes bemerkenswerthes Beispiel ist bei der Wechselwirkung von Calciumoxalat, Oxalsäure und Chlorwasserstoff beobachtet worden. Calciumoxalat wird von wässeriger Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt. Die Lösung nimmt Chlorcalcium und freie Oxalsäure auf. Wendet man bei 20° eine Salzsäure an, welche $HCl = 36{,}5$ g in 2 Liter Flüssigkeit enthält, so hört die Einwirkung auf, wenn etwa 7,2 Proc. der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure sich mit der äquivalenten Menge des Oxalates umgesetzt haben. Dieser Zustand, der unabhängig ist von der Menge des festen Oxalates (§. 403), tritt sehr rasch ein und ändert sich nicht mehr mit der Zeit, wenn man das Gemisch bei constanter Temperatur stehen lässt. Man überzeugt sich nun leicht, dass auch die umgekehrte Reaction möglich ist; aus Chlorcalciumlösung wird durch Oxalsäure ein Theil des Calciums als Oxalat gefällt, so dass die Lösung wieder, wie im ersten Falle, Chlorcalcium und freie Oxalsäure neben freier Chlorwasserstoffsäure enthält. Aber der Gehalt an Oxalsäure ist jetzt bei derselben Temperatur und derselben Verdünnung verhältnissmässig grösser als vorher; die Lösung enthält gleich nach der Mischung von Chlorcalcium und Oxalsäure etwa 11,2 Proc. neben 88,8 Proc. freier Chlorwasserstoffsäure. Mit der Zeit vermindert sich jedoch allmälig der Oxalsäuregehalt und nach vier bis sechs Wochen ist wieder die Grenze von 7,2 Proc. erreicht. — Die anfänglich grössere Menge der Oxalsäure rührt nachweisbar von den Eigenschaften des frisch gefällten Calciumoxalates her; filtrirt man dasselbe ab und übergiesst es mit Chlorwasserstoff, so werden auch bis zu 11 Proc. Oxalsäure in Lösung gebracht. Die Analyse des Niederschlages ergiebt ferner, dass derselbe einen anderen

Wassergehalt hat als das bei den ersten Versuchen angewendete Oxalat. Das letztere war bei 100° an der Luft getrocknet und hatte die constante Zusammensetzung $CaC_2O_4 + H_2O$. Der Niederschlag im zweiten Falle dagegen zeigte eine wechselnde Zusammensetzung zwischen $CaC_2O_4 + 2H_2O$ und $CaC_2O_4 + 3H_2O$. Der grössere Wassergehalt vermindert sich langsam von selbst, sogar in Berührung mit der Lösung, und in dem Maasse als dieses geschieht, vermindert sich auch der Gehalt der Lösung an Oxalsäure, bis bei der Zusammensetzung $CaC_2O_4 + H_2O$ und bei dem Gehalte von 7,2 Proc. jede Aenderung aufhört. Das chemische Gleichgewicht erweist sich also abhängig von dem veränderlichen Wassergehalte des frisch gefällten Oxalats.

394. Man hat um so zahlreichere Beispiele reciproker Reactionen aufgefunden, und um so häufiger chemisches Gleichgewicht beobachtet, je mehr die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Erscheinungen gerichtet war. Allein die Anzahl der vollständigen, nicht umkehrbaren Reactionen überwiegt immerhin bedeutend. Es wird sich nun fragen, ob und wie weit die Erklärung Berthollet's ausreicht, welche für jede vollständige Reaction eine Ursache verlangt, die das chemische Gleichgewicht stört, indem sie einen oder den anderen der reagirenden Stoffe aus dem Bereich der chemischen Action entfernt.

Die Störung des Gleichgewichts kann erstens dadurch geschehen, dass eines der Reactionsproducte sich als fester Körper ausscheidet aus einer Lösung, in welcher die Reaction stattfindet. Man kann nun durch Abkühlen oder Verdunsten des Lösungsmittels die Ausscheidung gelöster Salze nach Willkür hervorrufen. Dadurch wird es möglich, an einzelnen Beispielen Berthollet's Erklärung deutlich zu bestätigen. Eine Lösung, die aus Chlormagnesium und Natriumsulfat bereitet ist, soll neben diesen beiden Salzen in Folge partieller Umsetzung auch Magnesiumsulfat und Chlornatrium enthalten. Die Löslichkeit dieser vier Salze ist zum Theil mit der Temperatur sehr stark veränderlich. Es lösen sich nämlich in 100 Thln. Wasser:

	bei 0°	bei 20°
Chlornatrium	36 Thle.	36 Thle.
Natriumsulfat	12 „	59 „
Magnesiumsulfat	72 „	135 „
Chlormagnesium	130 „	über 180 „

wobei die drei letzteren Salze als Krystallwasserverbindungen gedacht sind, so wie sie sich aus wässerigen Lösungen bei niedrigen Temperaturen ausscheiden. Sehen wir davon ab, dass die Löslichkeit eines Salzes durch die Anwesenheit eines anderen Stoffes in der Lösung abgeändert sein kann (§. 41), so ist demnach bei 20° Chlornatrium das am wenigsten lösliche der vier Salze. Wenn bei dieser Temperatur die Lösung soweit concentrirt wird, dass sich überhaupt etwas ausscheidet, so ist es in der That Chlornatrium. Nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur bleiben nur Krystalle von Chlornatrium und Magnesiumsulfat (Bittersalz). — Bei 0° ist aber Natriumsulfat am wenigsten löslich. Von diesem Salze scheidet sich aus, wenn bei der niedrigen Temperatur die Lösung hinreichend concentrirt wird. Dadurch erfolgt aber Störung

des chemischen Gleichgewichts in entgegengesetztem Sinne als vorher. Chlornatrium muss zersetzt werden, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, und Natriumsulfat kann sich bei weiterer Concentration immer wieder ausscheiden, bis schliesslich die Lösung fast nur noch Chlormagnesium enthält. Die partielle Umsetzung, welche man in der Lösung annehmen muss, wird also wirklich durch Ausscheidung der festen Salze vervollständigt, und zwar nach Belieben in der einen oder anderen Richtung, je nach der Zusammensetzung des Salzes, welches sich bei der herrschenden Temperatur zuerst ausscheiden kann.

Andere Erfahrungen zeigen nun freilich, dass die Ausscheidung unlöslicher Stoffe nicht überall die entscheidende Rolle spielt, die ihr Berthollet zuschrieb. Dies ist einmal daran zu erkennen, dass man analoge Reactionen in entgegengesetzter Richtung verlaufen sieht, obgleich die Aggregationsverhältnisse der reagirenden Stoffe dieselben sind. Kaliumcarbonat wird in wässeriger Lösung durch Essigsäure vollständig zersetzt. Man kann aber die Reactionen umkehren, dadurch dass man die Einwirkung in alkoholischer Lösung vor sich gehen lässt. Kohlensäure zersetzt unter diesen Umständen das gelöste Kaliumacetat, indem sich das in Alkohol unlösliche Kaliumcarbonat als fester Körper abscheidet. Die Unlöslichkeit des letzteren Salzes in Alkohol könnte als Ursache der Umkehrung angesehen werden. Allein Calciumcarbonat, welches in Wasser unlöslich ist, wird trotzdem von wässeriger Essigsäure völlig in Acetat umgewandelt und gelöst. Der entgegengesetzte Verlauf der analogen Reactionen kann in diesem Falle durch den Aggregatzustand der betheiligten Stoffe allein nicht bedingt sein.

Ferner beobachtet man, dass die Ausscheidung eines Reactionsproductes in festem Zustande nicht immer die betreffende Reaction zur Vollendung bringt. Wenn z. B. Calciumchlorid und Oxalsäure in wässeriger Lösung sich umsetzen, so scheidet sich als Reactionsproduct ein fester Körper, das Calciumoxalat aus. Aber trotzdem ist die Umsetzung partiell, und die umgekehrte Reaction, bei welcher aus einem festen und einem löslichen Stoffe (Calciumoxalat und Chlorwasserstoff) zwei lösliche (Chlorcalcium und Oxalsäure) sich bilden, ist gleichfalls bis zu der gemeinschaftlichen Grenze möglich.

Unlösliche Stoffe betheiligen sich an dem chemischen Gleichgewichte zweifellos in schwächerem Maasse als lösliche. Die Wirkung derselben ist nicht ihrer Menge proportional (vergl. §. 403). Allein man kann nicht annehmen, dass ein fester Körper, welcher sich aus einer Lösung ausscheidet, der chemischen Einwirkung der gelösten Stoffe gänzlich entzogen sei, so lange er mit der Lösung in Berührung bleibt. Dieser Annahme würden die in §. 393 erwähnten Thatsachen direct widersprechen, wonach der Zustand der betheiligten festen Körper auf das chemische Gleichgewicht von Einfluss sein kann. Die Unlöslichkeit wirkt daher wohl im Allgemeinen auf den Verlauf chemischer Reactionen im Sinne Berthollet's ein, jedoch entscheidet sie nicht überall. Unter Umständen kann die Cohäsion durch die chemischen Kräfte überwunden werden.

395. Auch die Wirksamkeit der zweiten Ursache, welche nach Berthollet das chemische Gleichgewicht stören und die Vollendung oder

Umkehrung einer partiellen Reaction herbeiführen kann, die Flüchtigkeit einzelner der reagirenden Stoffe, lässt sich an manchen Beispielen erkennen. Calciumnitrat wird in wässeriger Lösung durch Ammoniumcarbonat vollständig in Calciumcarbonat umgewandelt. Bei höherer Temperatur dagegen, über 100°, wenn die trockenen Salze auf einander einwirken, setzt sich Calciumcarbonat mit Ammoniumnitrat vollständig in umgekehrter Richtung um, so dass Calciumnitrat übrig bleibt, während Ammoniumcarbonat oder die gasförmigen Bestandtheile desselben, in dem Maasse als sie sich bilden, aus dem Bereiche der Reaction entweichen. — Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure theilen sich in wässeriger Lösung in eine Base, deren Menge nicht zur vollständigen Sättigung beider ausreicht, wobei die Chlorwasserstoffsäure den verhältnissmässig grösseren Antheil an sich reisst. Verflüchtigt man aber durch Erwärmen die freie Chlorwasserstoffsäure, so wird nach und nach auch alle gebundene Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben, bis nur noch Sulfat in der Lösung enthalten ist. — Die scheinbaren Aenderungen der chemischen Verwandtschaft mit der Temperatur, die seinerzeit zur Aufstellung verschiedener Verwandtschaftstafeln für Reactionen auf nassem und auf trockenem Wege genöthigt haben (§. 368), lassen sich wohl meistens in der dargelegten Weise erklären, durch die Flüchtigkeit einzelner der reagirenden Stoffe bei höherer Temperatur. Wenn z. B. bei Glühhitze Sulfate durch Einwirkung von Kieselsäure in Silicate verwandelt werden können, während in wässeriger Lösung umgekehrt das Kaliumsalz der Kieselsäure durch Schwefelsäure zersetzt wird, unter Abscheidung von Kieselsäure, so ist diese Umkehrung sehr wahrscheinlich auf die Verflüchtigung der Schwefelsäure in höherer Temperatur zurückzuführen.

Sind bei reciproken Reactionen neben festen und flüssigen Stoffen gasförmige oder flüchtige sowohl im Anfangszustande als auch unter den Endproducten der Umsetzung vorhanden, so fordert das chemische Gleichgewicht die Gegenwart einer Gasmischung, welche von jedem der betheiligten Gase oder Dämpfe eine gewisse Menge enthält. Man kann daher die Reaction in dem einen oder anderen Sinne zu Ende führen, durch einen Strom eines der betreffenden gasförmigen Stoffe, der stets die gasförmigen Producte der Reaction entfernt, sobald sie entstehen. Wenn Wasserstoff und Wasserdampf in bestimmtem Verhältnisse gemischt mit Eisen und Eisenoxyd erhitzt werden, so stellt sich bald chemisches Gleichgewicht her. Ein continuirlicher Strom von Wasserstoff reducirt aber nach und nach alles Eisenoxyd, weil derselbe allen Wasserdampf, der sich bildet, sogleich wieder fortführt. Durch einen Strom von Wasserdampf wird dagegen alles Eisen nach und nach oxydirt, weil der entstehende Wasserstoff, der die Reaction aufhalten könnte, stetig entfernt wird. — Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natriumcarbonat, so wird Kohlensäure ausgetrieben; leitet man aber Kohlensäure in die entstandene Lösung, so wird wieder Schwefelwasserstoff entfernt, während sich bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Gase chemisches Gleichgewicht über der Lösung herstellt.

396. Wenn Berthollet's Ansichten überhaupt berechtigt sind, so muss die Herstellung des chemischen Gleichgewichts auch durch fortdauernde chemische Veränderung eines der Stoffe, welche bei der reci-

proken Reaction betheiligt sind, verhindert werden. Jede Hauptreaction, die an sich partiell bleibt, muss durch geeignete Nebenreactionen vervollständigt werden können, auf dieselbe Art wie durch Erstarren, Verflüchtigung oder durch mechanische Entfernung eines der reagirenden Stoffe.

Man kennt in der That auch Erscheinungen genug, welche diese Deutung gestatten. Die Wechselwirkung zwischen organischen Säuren und Alkoholen kann über die gewöhnliche Grenze hinaus befördert und vervollständigt werden, wenn man Substanzen hinzufügt, welche das neben dem Aether gebildete Wasser binden. Die umgekehrte Reaction, die totale Zersetzung der Aether durch Wasser wird aber herbeigeführt, wenn Alkalien zugegen sind, welche die entstehende freie Säure neutralisiren.

Die Umsetzung zwischen Kieselsäure und Fluorwasserstoff einerseits und zwischen Fluorsilicium und Wasser andererseits sind zusammengehörige reciproke Reactionen, welche zu einem chemischen Gleichgewicht führen müssten, wenn nicht Nebenreactionen dies verhinderten. Um Fluorsilicium aus Kieselsäure und Fluorwasserstoff darzustellen, muss man das gleichzeitig entstehende Wasser unschädlich machen. Dies geschicht dadurch, dass man von der concentrirten Schwefelsäure, welche den benöthigten Fluorwasserstoff aus Fluorcalcium abscheidet, hinreichenden Ueberschuss anwendet, um alles durch die Hauptreaction gebildete Wasser zu binden. Bei der umgekehrten Reaction zwischen Fluorsilicium und Wasser wird das chemische Gleichgewicht von selbst gestört, indem sich der entstehende Fluorwasserstoff mit noch vorhandenem Fluorsilicium zu Fluorsiliciumwasserstoff vereinigt, welche Verbindung weder auf Wasser noch auf Kieselsäure weiter einwirken kann. Die Reaction vollendet sich daher soweit, dass neben Kieselsäure und Wasser kein Fluorwasserstoff und kein Fluorsilicium mehr als solche vorhanden sind.

Auch durch Zersetzung (Dissociation) eines der Stoffe, welche das chemische Gleichgewicht aufrecht erhalten, muss Störung des Gleichgewichts und Vollendung der betreffenden Reaction herbeigeführt werden. Diese Ursache wirkt sehr häufig neben der Flüchtigkeit, wenn in höherer Temperatur unbeständige Verbindungen als Reactionsproducte auftreten. Bei der schon oben beispielsweise angeführten Umwandlung von Calciumcarbonat durch Ammoniumnitrat wird das entstehende Ammoniumcarbonat nicht nur einfach verflüchtigt, sondern gleichzeitig in Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasserdampf zersetzt. Dieser Umstand allein könnte schon die Vollendung der Reaction bedingen, auch wenn jene Producte nicht flüchtig wären.

Die Störung des chemischen Gleichgewichts kann in vielen Fällen durch direct nicht bemerkbare Nebenreactionen erfolgen. Besonders in Lösungen erscheint diese Möglichkeit offen. Die Bildung von löslichen Krystallwasserverbindungen, von sauren und Doppelsalzen und ähnlichen complicirteren Verbindungen könnte hier wirksam sein. Nach den Ergebnissen der in §. 390 erwähnten spectralanalytischen Beobachtungen muss man z. B. schliessen, dass aus Kaliumchromat in wässeriger Lösung durch Schwefelsäure, durch Essigsäure, überhaupt durch alle untersuchten Säuren mit Ausnahme der Kohlensäure, die Chromsäure vollständig verdrängt wird, und als Grund dieser Erscheinung muss man vermuthen, dass die anfänglich partiell frei gemachte Chromsäure sich

mit dem Rest des neutralen Chromates zu Parachromat, $K_2Cr_4O_{13}$, verbindet.

Eine eigentlich chemische Veränderung ist sogar nicht immer nöthig, um einen der reagirenden Stoffe dem Bereiche der Reaction zu entziehen. Wir wissen, dass zahlreiche chemische Verbindungen einen eigenthümlichen Widerstand (§. 367) gegen gewisse chemische Veränderungen erkennen lassen, der erst durch äussere Einflüsse, z. B. durch sogenannte Contactwirkungen, überwunden werden kann. Wenn nun bei einer an sich umkehrbaren Reaction ein Stoff in einem solchen widerstandsfähigen Zustande auftritt, welcher die umgekehrte Reaction erschwert oder unmöglich macht, so muss jene erstere Reaction vollständig werden. Auf diese Ursache ist wohl eine sehr auffallende Erscheinung zurückzuführen, die man bei einer Reaction zwischen ausschliesslich gasförmigen Stoffen beobachtet hat. Entzündet man ein Gemisch von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff, in welchem die Menge des letzteren nicht ausreicht, die beiden anderen Elemente zugleich zu sättigen, so verbrennt stets das Chlor vollständig, soweit der Wasserstoff reicht, und von dem Sauerstoff nur soviel als dem Rest des Wasserstoffs entspricht. Eine Theilung, wie man sie bei dem analogen Vorgange der unvollständigen Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen durch Sauerstoff beobachtet, findet hier nicht statt. Die Wechselwirkung zwischen Chlor und Wasser, wie auch die entgegengesetzte zwischen Sauerstoff und Chlorwasserstoff, gehören aber zu denjenigen Reactionen, welche durch äusseren Anstoss eingeleitet oder beschleunigt werden können. Chlor zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur unter dem Einfluss des Lichtes, und auch die Verdrängung des Chlors durch Sauerstoff aus dem Chlorwasserstoff kann in höherer Temperatur durch Contactwirkungen (z. B. durch die Gegenwart von Kupfersalzen) hervorgerufen werden. In dieser Weise eingeleitet ist die letztere Reaction partiell. Der Sauerstoff vermag nicht sich vollständig mit dem vorhandenen Wasserstoff zu verbinden; so lange freies Chlor zugegen ist, bleibt auch unzersetzter Chlorwasserstoff neben freiem Sauerstoff übrig. Bei der Verbrennung des erwähnten Gasgemisches fehlt aber vermuthlich eine Ursache, welche die Einwirkung des Sauerstoffs auf Chlorwasserstoff einzuleiten vermag; darum verbindet sich alles Chlor mit Wasserstoff.

397. Die aufgezählten Umstände erklären ohne Zweifel die Vollständigkeit zahlreicher Reactionen in befriedigender Weise. Allein man beobachtet auch in anderen Fällen merkliche Vollständigkeit, wo keiner dieser Umstände wirksam zu sein scheint, wo man aber nach Analogie anderer bekannter Beispiele partielle Umsetzungen erwarten sollte. — Digerirt man Bleioxalat mit Wasser und Schwefelsäure, so verdrängt die letztere eine ihr äquivalente Menge Oxalsäure, trotzdem das entstehende Bleisulfat ebenso unlöslich ist als das zersetzte Oxalat, und trotzdem die Oxalsäure nicht leichter flüchtig ist als die Schwefelsäure. — Während die Wechselwirkung zwischen Baryumsulfat und Kaliumcarbonat oder zwischen Calciumoxalat und Kaliumcarbonat partiell ist, beobachtet man in zahlreichen ähnlichen Fällen, wo auch durch ein lösliches Salz ein unlösliches in ein anderes unlösliches Salz umgewandelt wird, merklich vollständige Reaction, z. B. zwischen frischgefälltem Chlorsilber und Jodkalium oder Bromkalium.

Auch in Lösungen zwischen löslichen Stoffen findet man zuweilen vollständige Umsetzung statt Theilung, obgleich keine Umstände erkennbar sind, welche das Gleichgewicht bei partieller Umsetzung stören würden. In einer Lösung von Kaliumsulfat wird durch Zusatz von beliebig grossen Mengen Borsäure keine merkliche Menge Schwefelsäure frei gemacht. Die letztere müsste sich durch die Färbung von Lackmustinctur leicht erkennen lassen, die hellroth erscheint bei Gegenwart von Schwefelsäure, dunkelroth aber bei Gegenwart von Borsäure. — Vermischt man Natriumacetat mit Strychnin oder anderen Alkaloiden, so zeigt die Untersuchung vermittelst des polarisirten Lichtes keine Theilung der Essigsäure an etc.

398. Man hat die wohlbegründete Meinung ausgesprochen, dass die Vollständigkeit mancher Reactionen nur scheinbar sei. Wenn nämlich die Verwandtschaftskräfte, welche eine Reaction hervorbringen, sehr gross sind im Verhältniss zu den entgegengesetzten Kräften, so werden bei dem Gleichgewicht die Producte der entgegengesetzten Reaction nur in minimalen Mengen zugegen sein können, in so kleinen Mengen, dass sie sich der Wahrnehmung entziehen. Von besonderen Schwierigkeiten der Analyse ganz abgesehen, kann man aber in keinem Falle die absolute Vollständigkeit einer Reaction behaupten, weil die Genauigkeit auch der schärfsten analytischen Methoden ihre Grenzen hat. Wenn sich z. B. Natriumsulfat und Chlorbaryum in wässeriger Lösung umsetzen, so erfolgt die Abscheidung des Baryumsulfates so vollkommen, wie kaum in einem anderen Falle. Aber dennoch bleibt es zweifelhaft, ob nicht der Umsetzung durch das gleichzeitig entstehende Chlornatrium eine Grenze gesetzt ist, bei welcher äusserst kleine Mengen von Chlorbaryum neben Natriumsulfat in der Lösung bleiben.

In manchen Fällen lässt sich nachweisen, dass eine Reaction umkehrbar ist, die gewöhnlich für vollständig gehalten wird, da die Wirksamkeit schwacher Verwandtschaftskräfte erhöht wird, wenn man die Menge der wirkenden Substanz vermehrt. Die Umwandlung von frisch gefälltem Chlorsilber in Bromsilber durch Bromkalium kann ohne grossen Fehler als vollständig angesehen werden, wenn ein Ueberschuss von Bromkalium zugegen ist. Durch die relativ grosse Menge des Bromkaliums wird die Wirkung der entgegenstehenden schwachen Verwandtschaften nahezu zum Verschwinden gebracht. Dass diese Kräfte aber thätig sind, und dass die Umwandlung nicht vollständig, zeigt sich, sobald man unter sonst gleichen Umständen auf Bromsilber reines Chlorkalium einwirken lässt. Es wird alsdann Bromsilber in Chlorsilber umgewandelt, in steigendem Verhältniss bei zunehmender Menge des Chlorkaliums. Daraus geht zweifellos hervor, dass man es mit reciproken Reactionen zu thun hat, welche immer zu einem chemischen Gleichgewicht führen müssen. In dem ersteren Falle genügt jedoch eine verschwindend kleine Menge des Chlorsilbers zur Aufrechthaltung des Gleichgewichts und deshalb scheint die Reaction vollständig.

399. Fasst man nun das Urtheil über die Berthollet'sche Verwandtschaftslehre vom Standpunkt der heutigen Erfahrungen und Ansichten zusammen, so muss zunächst zugegeben werden, dass zahl-

reiche Reactionen thatsächlich partiell sind. Auch manche Reactionen, die scheinbar vollständig sind, ordnen sich der Berthollet'schen Lehre unter; denn diese Lehre gestattet wohl, dass nur noch verschwindend kleine Mengen der betheiligten Stoffe übrig bleiben, wenn Gleichgewicht eingetreten ist.

Zur Vollendung partieller Reactionen wirken diejenigen Ursachen mit, welche Berthollet vorzugsweise namhaft gemacht hat, — die Unlöslichkeit und die Flüchtigkeit einzelner der reagirenden Stoffe, wenn auch diesen Ursachen nicht überall die vermuthete entscheidende Bedeutung zukommt. Ausserdem kann in Uebereinstimmung mit Berthollet's Anschauung das chemische Gleichgewicht gestört und die Vollständigkeit partieller Reactionen herbeigeführt werden durch chemische Veränderungen, welche die reagirenden Stoffe neben der Hauptreaction erleiden. Manche Reactionen, namentlich in Lösungen, sind vermuthlich vollständig in Folge solcher Nebenreactionen, die sich der directen Wahrnehmung entziehen.

Nach Allem ist daher die Annahme wohl begründet und wird von vielen Chemikern getheilt, dass die einfachen chemischen Reactionen wesentlich partiell bleiben, und dass zur wirklich totalen Vollendung derselben stets das Eingreifen secundärer Ursachen nothwendig sei. Manchen anderen Chemikern genügen allerdings die bisherigen Erfahrungen noch nicht, um die ausschliessliche Berechtigung dieser Berthollet'schen Anschauung anzuerkennen. Sie nehmen lieber noch mit Bergmann an, dass in der Regel die stärkeren Verwandtschaften zur alleinigen Herrschaft kommen. Partielle und reciproke Reactionen erklären sie als Ausnahmen, die nur dann eintreten können, wenn die Differenz der Verwandtschaftskräfte klein ist. In diesem Falle allein sollen Nebenumstände, wie Unlöslichkeit oder Flüchtigkeit der Bestandtheile etc., Einfluss auf den Verlauf der Reactionen gewinnen können.

Eine einheitliche überall ausreichende Theorie der chemischen Verwandtschaft fehlt eben noch, aber man kann doch heute den Ausspruch, welcher in der vorhergehenden Bearbeitung dieses Buches vor zwanzig Jahren gethan ist, mit grösserer Zuversicht wiederholen: Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine genügende Theorie der Verwandtschaft der Berthollet'schen ähnlicher sein wird als der Bergmann'schen.

400. Beschränken wir nun unsere Betrachtungen im Weiteren auf diejenigen Fälle, wo zweifellos chemisches Gleichgewicht bei partieller Umsetzung eintritt, so bleibt noch die Frage zu erörtern, nach welchen Gesetzen das Gleichgewicht von der Masse der reagirenden Stoffe abhängig sei.

Dass überhaupt nur bei bestimmten Mengenverhältnissen der reagirenden Stoffe Gleichgewicht bestehen kann, geht aus bereits angeführten Beobachtungen unzweideutig hervor. Man kann an zahlreichen Beispielen unmittelbar erkennen, dass eine partielle Umsetzung in dem einen oder anderen Sinne vorschreitet, wenn sich aus irgend einem Grunde die relative Menge eines der betheiligten Stoffe vermehrt oder vermindert.

Es wurde auch schon angedeutet, wie Berthollet das Gesetz der chemischen Massenwirkung zu formuliren versuchte (§. 388). Die Vor-

stellungen Berthollet's lassen sich freilich mit den heute herrschenden Ansichten nicht ohne Weiteres vereinigen. Berthollet hielt die chemische Anziehung zweier Stoffe für eine mit der allgemeinen Gravitation verwandte, wenn nicht damit identische, Kraft. Es war ihm deshalb selbstverständlich, dass die Intensität dieser Kraft der Masse der wirksamen Stoffe proportional sein müsse, wie bei der Gravitation. Wir müssen uns aber heute, nachdem die stöchiometrischen Gesetze und die atomistische Hypothese allgemein anerkannt sind, die chemische Affinität in wesentlichen Punkten von der Gravitation verschieden denken. Die chemische Affinität wirkt zwischen den einzelnen Atomen, welche durch sie, gewöhnlich in kleiner Anzahl, zu Molecülen verbunden sind. Ihre Wirkung erstreckt sich nur auf sehr kleine Entfernungen, welche über die Dimensionen der Molecüle nicht weit hinaus gehen. Ob die Stärke der Affinität von der Masse der verschiedenartigen Atome abhängig sei, ist bisher noch kaum zu beantworten versucht worden.

Diese Frage steht auch mit der Erklärung der sogenannten chemischen Massenwirkung in keiner unmittelbaren Beziehung. Die Erscheinungen, welche zu erklären sind, zeigen vielmehr, dass die chemischen Vorgänge durch die relative Anzahl der Molecüle beeinflusst werden können. Denn nur diese Anzahl lässt sich verändern, während die Masse der einzelnen Atome und Molecüle unveränderlich ist.

Bei chemischen Reactionen treten aber stets nur wenige Molecüle unmittelbar in Wechselwirkung, bei den einfachen Umsetzungen nicht mehr als zwei. Alle übrigen Molecüle können überhaupt nur indirect an dem Verlauf der Reaction betheiligt sein, und nur wenige derselben können selbst im besten Falle einen solchen indirecten Einfluss ausüben. Denn selbst bei grosser Dichtigkeit kann nur eine kleine Anzahl von unbetheiligten Molecülen den direct betheiligten so nahe sein, dass ihre Entfernung nicht für die Wirksamkeit der Affinität zu gross wird. In verdünnten Lösungen aber und namentlich in Gasen (§. 505) muss man sich die Molecüle im Verhältniss zu ihren Dimensionen sehr weit von einander entfernt vorstellen. Chemische Action tritt nur ein, wenn zwei Molecüle unter geeigneten Umständen zufällig zusammentreffen, und dabei werden sich im Allgemeinen andere unbetheiligte Molecüle der reagirenden Stoffe nicht in genügender Nähe befinden, um eine Wirkung auf den Verlauf der Umsetzung ausüben zu können. Es bleibt daher unverständlich, wie eine Massenwirkung zu Stande kommen kann, selbst wenn man annehmen will, dass die unbetheiligten Molecüle proportional ihrer Anzahl wirksam sein könnten.

Ja man kann nicht einmal verstehen, wie in verdünnten Lösungen oder in Gasen reciproke Reactionen möglich sind. Denn wenn zwei isolirte Molecüle sich umsetzen, in Folge der grösseren Affinität im Sinne dieser Umsetzung, so ist es undenkbar, dass sich zwischen den resultirenden Molecülen unter denselben oder wenig veränderten Umständen auch die entgegengesetzte Umsetzung gegen die grössere Verwandtschaft sollte vollziehen können, so lange man durch die chemischen Kräfte allein jede chemische Veränderung erklären will. Reciproke Reactionen, chemisches Gleichgewicht und chemische Massenwirkungen werden aber thatsächlich auch in Flüssigkeiten bei grosser Verdünnung und in Gasen beobachtet. Man ist daher genöthigt, andere Ursachen aufzusuchen,

welche auch in diesem Falle die chemische Affinität modificiren oder derselben entgegenwirken können, und welche den Einfluss der Anzahl vorhandener Molecüle auf den Verlauf der Umsetzungen zwischen den einzelnen Molecülen zu erklären gestattet.

Es wird sich zeigen, dass alle die fraglichen Erscheinungen befriedigend erklärt werden können, wenn man berücksichtigt, dass bei allen chemischen Vorgängen die Wärme betheiligt sein muss (§. 503). Der von Berthollet zuerst aufgestellte Satz, dass die chemische Wirkung im Allgemeinen der Masse der wirkenden Substanzen, oder genauer gesagt der Anzahl der Molecüle derselben, proportional sei, wird dadurch mit den heute herrschenden Vorstellungen in Einklang gebracht (§. 534 ff.). Hier mag derselbe einstweilen als Hypothese hingenommen werden, die an ihren Folgerungen zu prüfen ist.

401. Um nun für das Gesetz der Massenwirkung einen mathematischen Ausdruck zu finden, der mit der Erfahrung verglichen werden kann, denken wir uns zunächst einen einfachen Fall, mit welchem wir den Vorstellungen Berthollet's möglichst nahe bleiben. Eine homogene Lösung enthalte zwei Basen und eine Säure, mit welch' letzterer die beiden Basen durch Addition Salze zu bilden vermögen, also z. B. zwei Alkaloide und Chlorwasserstoffsäure. Die relativen Mengen dieser Stoffe denken wir uns, wie auch im Folgenden immer, in Moleculargewichten ausgedrückt; d. h. wir denken uns die Gewichtsmengen eines jeden Stoffes in einer gegebenen Menge der Lösung dividirt durch sein Moleculargewicht. Der Quotient möge kurz die Anzahl der Molecüle des betreffenden Stoffes genannt werden; derselbe ist ja proportional mit der wirklich vorhandenen Anzahl der Molecüle, von welcher die Massenwirkung im Grunde abhängt. Es seien nun p_1 Molecüle der ersten Base, p_2 Molecüle der zweiten Base und q Molecüle der Säure vorhanden. Die Menge der Säure soll nicht ausreichen, um beide Basen vollständig zu sättigen. Die Säure muss sich also theilen und dies geschieht nach Berthollet im Verhältniss der chemischen Massen der Basen, d. h. im Verhältniss der Producte aus den relativen Mengen der betreffenden Base in die Verwandtschaft, welche sie gegen die Säure auszuüben vermag (§. 388). Bezeichnen wir diese Verwandtschaftskräfte resp. mit k_1 und k_2, so sind die chemischen Massen $k_1 p_1$ und $k_2 p_2$. Wenn also q_1 die Menge der Säure (in Moleculargewichten) bedeutet, welche die erste Base an sich reisst, und q_2 die von der zweiten Base gebundene Säuremenge, so soll nach Berthollet Gleichgewicht bestehen, sobald

$$q_1 : q_2 = k_1 p_1 : k_2 p_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

In dieser Form wurde das Gesetz der Massenwirkung lange Zeit ausgesprochen. Es muss aber dazu bemerkt werden, dass dasselbe nicht genau Berthollet's Vorstellung wiedergiebt. Nach Berthollet sollte die Verwandtschaft eines Stoffes zu einem anderen um so grösser sein, je weniger davon nöthig ist, eine bestimmte Menge des [illegible] d. h. nach unseren heutigen Ansichten, je kleiner [illegible] Aequivalent-) Gewicht. Die chemische Masse eines [illegible] gleich der Gewichtsmenge desselben dividirt durch [illegible] d. h. gleich der Anzahl der Molecüle desselben. [illegible]

also die chemischen Massen und die Gleichgewichtsgleichung müsste einfach lauten:

$$q_1 : q_2 = p_1 : p_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{II)}$$

Die Beobachtung lehrt nun, dass jedenfalls nur ausnahmsweise die Vertheilung einer Säure an zwei Basen direct im Verhältniss der Anzahl der Molecüle erfolgt, wie die Gleichung II) verlangt. Aber auch die allgemeinere Gleichung I) genügt den Beobachtungen nicht befriedigend. Die Berthollet'sche Vorstellung trägt auch in der That nicht ganz den Verhältnissen Rechnung, welche bei der Herstellung des chemischen Gleichgewichts maassgebend sind. Bleiben wir bei dem schon benutzten Beispiele, so stehen sich die Kräfte gegenüber, mit welchen die beiden Basen die Säure an sich zu reissen streben, und diese Kräfte sollen den relativen Mengen der betreffenden Basen proportional sein. Dabei wurde aber bisher die gesammte Menge der Basen in Rechnung gebracht, während doch ein Theil derselben schon als Salze zugegen ist. Nach unseren heutigen Ansichten kann aber der freie und der gebundene Antheil der Basen nicht in gleicher Weise thätig sein. Auf die Säuremenge, die an eine Base gebunden ist, übt dieselbe Base im freien Zustande keine Wirkung mehr aus; nur der freie Antheil der anderen Base sucht diese Säuremenge an sich zu reissen.

Die Reaction strebt sich also in dem einen Sinne zu vollziehen zwischen dem freien Antheil der einen Base und dem Salze der zweiten Base, und im anderen Sinne zwischen dem Salze der ersten Base und dem freien Antheil der zweiten Base. Die Intensität einer jeden dieser Reactionen kann aber nur den relativen Mengen derjenigen Stoffe proportional sein, die wirklich in die betreffende Reaction eintreten können, nicht den Mengen der Producte dieser Reaction. Ueberdies muss die Menge des Salzes (resp. die Menge der darin enthaltenen Säure) denselben Einfluss auf die Intensität der Reaction haben, als die Menge der Base, mit welcher sich das Salz umzusetzen strebt. Bezeichnen wir demgemäss mit p_1 und p_2 die relativen Mengen der freien Basen und mit q_1 und q_2 die Mengen der beiden Salze (in Moleculargewichten), so kann die Kraft, mit welcher sich die beiden entgegengesetzten Reactionen zu vollziehen streben, durch die Ausdrücke $k_1 p_1 q_2$ resp. $k_2 p_2 q_1$ dargestellt werden, wenn k_1 und k_2 wie vorher Constanten bedeuten, die von der Verwandtschaft zwischen den Säuren und Basen abhängen (vergl. §. 404). Gleichgewicht muss bestehen, wenn beide Kräfte einander gleich sind, wenn also:

$$k_1 p_1 q_2 = k_2 p_2 q_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{III)}$$

Dieser Ausdruck des Gesetzes der Massenwirkung unterscheidet sich von dem durch Gleichung I) gegebenen nur dadurch, dass darin die Mengen der freien Basen statt der gesammten Menge derselben vorkommt, und wenn man $k_1 = k_2$ setzt, d. h. wenn man annimmt, dass die beiden entgegengesetzten Reactionen bei gleichen Mengen der reagirenden Stoffe mit gleicher Intensität sich vollziehen, so wird der Ausdruck identisch mit der einfacheren Gleichung II), welche folglich einen speciellen Fall des allgemeineren Gesetzes der chemischen Massenwirkung darstellt.

Die Betrachtungen, welche uns zu der Gleichung III) geführt haben,

sind nicht an die specielle Voraussetzung gebunden, die wir über die Art der betreffenden Reaction gemacht. Sie gelten offenbar auch, wenn sich z. B. zwei Salze aus Base und Säure durch Umsetzung statt durch Addition bilden; sie gelten überhaupt allgemein für jede Art der Wechselwirkung zweier Stoffe in homogener Mischung, welche zwei neue Stoffe erzeugt, die durch die reciproke Reaction in den ursprünglichen Zustand zurückkehren können. Seien A und B irgend zwei Stoffe, die sich in A' und B' umsetzen und durch die entgegengesetzte Reaction aus A' und B' wieder bilden können, und seien ferner p_1 und q_2 die relativen Mengen der Stoffe A und B, und p_2 und q_1 die relativen Mengen der Stoffe A' und B', so herrscht nach der modificirten Berthollet'schen Anschauung Gleichgewicht, wenn die Gleichung III) erfüllt ist:

$$k_1 p_1 q_2 = k_2 p_2 q_1,$$

d. h. jede der beiden entgegengesetzten Reactionen strebt sich mit einer Intensität zu vollziehen, welche der relativen Menge der betheiligten Stoffe (oder der Anzahl ihrer Molecüle) proportional ist, und Gleichgewicht tritt bei demjenigen Mengenverhältniss ein, bei welchem die entgegengesetzten Kräfte gleich gross werden.

Da die Gleichung III) nur das Verhältniss der beiden Constanten k_1 und k_2 enthält, so kann dieselbe noch etwa einfacher geschrieben werden:

$$\frac{p_2 q_1}{p_1 q_2} = C \cdot \quad \text{IV)}$$

indem man $k_1 k_2 = C$ setzt, wobei C eine andere unbekannte, von den Affinitäten abhängige Constante bedeutet (vergl. §. 404).

Es wird sich nun darum handeln, diese Gleichung, welche das Gesetz der chemischen Massenwirkung ausspricht, an dem vorhandenen Beobachtungsmaterial näher zu erläutern und zu prüfen.

402. Als erstes Beispiel sollen die Beobachtungen dienen, die man an Lösungen von Chinin und Brucin mit Chlorwasserstoff angestellt hat. Es wurde bereits angedeutet (§. 390), wie man vermittelst der Wirkung jener Basen und ihrer Salze auf die Polarisationsebene des Lichtes erkennen kann, dass in solchen Lösungen die Chlorwasserstoffsäure sich zwischen die beiden Basen theilt. Jede der Basen und jedes ihrer Salze drehen die Polarisationsebene des Lichtes verschieden stark bei gleicher Concentration, und für jede der Substanzen wächst die Drehung proportional mit dem Gehalte der Lösung. In einer Mischung der vier Stoffe übt jeder derselben nahezu dieselbe drehende Kraft aus wie für sich allein bei gleicher Concentration. Die gesammte Drehung durch die Mischung ist gleich der Summe der Drehungen, welche jede der Substanzen für sich allein ihrer Menge entsprechend hervorbringen würde. Wenn daher die drehende Kraft der Substanzen für sich allein und die gesammte Menge der Basen und der Säure bekannt ist, so kann man aus der Gesammtdrehung den Gehalt der Lösung an jedem der vier möglichen Verbindungen berechnen.

Chinin und Brucin in alkoholischer Lösung sind beide stark linksdrehend. Die Chlorwasserstoffverbindung des Chinins dreht aber noch

stärker links als die freie Base. Jede Störung des chemischen Gleichgewichts, welche einen Theil des Chlorwasserstoffs veranlassen würde, sich von dem Brucin zu trennen und mit Chinin zu verbinden oder umgekehrt, müsste demnach aus doppeltem Grunde die drehende Kraft der Lösung vermehren oder vermindern, und jede solche Störung kann daher mit Hülfe des Polarisationsapparates leicht erkannt werden.

Die Gleichung $p_2 q_1 / p_1 q_2 = C$ sagt nun erstens aus, dass das chemische Gleichgewicht nicht gestört wird, wenn man die relative Menge aller vier Verbindungen in demselben Verhältniss verändert, also z. B. durch Verdünnung der Mischung, vorausgesetzt, dass die Menge des Lösungsmittels nicht den Zustand oder die drehende Kraft der Verbindungen schon verändert. Diese Voraussetzung ist in dem betrachteten Beispiel erfüllt und die Beobachtung bestätigt auch jene Folgerung. Als man eine gegebene Lösung der vier Stoffe, nachdem sich Gleichgewicht hergestellt hatte, auf das Vierfache verdünnte, zeigte sich die drehende Kraft bei gleicher Länge der von dem Lichtstrahl durchlaufenen Schicht auf ein Viertheil vermindert. Der Lichtstrahl begegnet aber in diesem Falle nur einem Viertheil der wirksamen Substanz. Die drehende Kraft derselben Substanzmenge war im Ganzen unverändert und also das chemische Gleichgewicht durch die Verdünnung in der That nicht gestört.

Hat man in einem Falle die relativen Mengen der vier Verbindungen, welche sich im Gleichgewicht befinden, aus der Gesammtdrehung wirklich berechnet, so lässt sich nach demselben Princip ohne weitere Rechnung constatiren, dass in anderen Lösungen, deren Zusammensetzung der Gleichung IV) genügt, ebenfalls Gleichgewicht herrscht. Schreibt man nämlich die Gleichung IV) in der Form: $p_1/q_1 = C \,.\, p_2/q_2$, so sagt dieselbe, dass das Gleichgewicht nicht gestört werde, wenn man die Mengen der Verbindungen so abändert, dass das Verhältniss des freien Chinins zu dem Chininsalze, und ebenso das Verhältniss des freien Brucins zu dem Brucinsalze nicht verändert wird. Habe man das Verhältniss p_1/q_1 bei dem Gleichgewichte in einem Falle gleich a gefunden, und das Verhältniss p_2/q_2 gleich b, so kann man leicht getrennte Lösungen der beiden Alkaloide von beliebigem aber bekanntem Gehalte herstellen und dieselben soweit durch Chlorwasserstoff neutralisiren, dass das Verhältniss der freien Basen zu den Salzen darin gleich a für Chinin und gleich b für Brucin ist. Diese beiden Lösungen müssen sich alsdann in jedem beliebigen Verhältnisse vermischen lassen, ohne dass die gelösten Verbindungen auf einander einwirken; denn die Zusammensetzung jeder entstehenden Mischung genügt schon der Bedingung des chemischen Gleichgewichts. Sofern dies aber der Fall ist, muss die Polarisationsebene eines Lichtstrahles ebenso stark gedreht werden, wenn der Strahl durch die Mischung geht, als wenn derselbe durch die getrennte[illegible] denselben Substanzmengen vorüber geht. Die angestel[illegible] gen haben diese Folgerung gleichfalls bestätigt, sowe[illegible] derselben reicht.

Die Gleichung IV) lässt sich ferner schreiben: [illegible]
d. h. man kann die Mengen der vier Verbindunge[illegible] ohne das Gleichgewicht zu stören, wenn man nu[illegible] hältniss der beiden Salze und das Meng[illegible]

beiden freien Basen unverändert lässt. Bei einem vollständig berechneten Versuche habe sich ergeben, dass Gleichgewicht besteht, wenn $p_1/p_2 = c$ und $q_1/q_2 = d$. Man kann danach wieder zwei Lösungen herstellen, deren eine die freien Basen in dem Verhältniss c, deren andere die Salze in dem Verhältniss d enthält; diese Lösungen müssen sich in jedem Verhältniss mischen lassen, ohne dass sich die Säure anders an die Basen vertheilt als vor der Mischung. In der That hat die Beobachtung auch in diesem Falle gelehrt, dass die Mischungen die Polarisationsebene ebenso stark drehen als die ungemischten Lösungen bei demselben Gehalte der von dem Lichtstrahle durchlaufenen Flüssigkeitsschichten. — Nun wurden bei den letzteren Versuchen die Mengenverhältnisse der freien Basen zu ihren Salzen abgeändert, welche in dem ersteren Falle ungeändert blieben, und die Verhältnisse der freien Basen zu einander und der Salze zu einander blieben constant, welche im ersteren Falle variirt wurden. Die beiden Versuchsreihen zusammengenommen und genügend ausgedehnt gestatten daher das chemische Gleichgewicht für jede mit der Gleichung IV) verträgliche Zusammensetzung zu bestätigen. Man darf also schliessen, dass jene Gleichung die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes von den relativen Mengen der betheiligten Stoffe vollständig darstellt.

Man kann dieselbe Gleichung auch dadurch prüfen, dass man für mehrere einzelne Fälle, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, aus der Gesammtdrehung die relativen Mengen der vier Stoffe bestimmt und daraus das Product $C = p_2 q_1 / p_1 q_2$ berechnet, um zu erkennen, ob dasselbe wirklich constant sei, wie die Gleichung verlangt. Zu einer alkoholischen Lösung von Chinin und Codeïn z. B. wurden wachsende Mengen Chlorwasserstoff hinzugesetzt. Die Lösung enthielt ursprünglich auf 100 Molecüle Chinin 104 Molecüle Codeïn. Dazu wurden q Molecüle Chlorwasserstoff gesetzt, die sich so an die beiden Basen vertheilten, dass p_1 Molecüle an Chinin, und p_2 an Codeïn gebunden waren. p_1 und p_2 konnten durch die optischen Messungen ermittelt werden. Die Mengen der freien Basen betrugen alsdann $q_1 = 100 - p_1$ Molecüle Chinin und $q_2 = 104 - p_2$ Codeïn, und die Grösse, welche nach der Gleichung IV) constant sein soll, ist:

$$C = \frac{p_2 q_1}{p_1 q_2} = \frac{p_2 (100 - p_1)}{p_1 (104 - p_2)}.$$

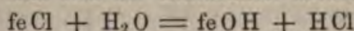
Die nachstehende kleine Tabelle giebt die numerischen Werthe von q, p_1, p_2 und C, nach vier Versuchen mit verschiedener Säuremenge:

q	p_1	p_2	C
70,7	42,7	28	0,523
91,9	55	36,9	0,480
112,4	66	46,4	0,476
130,3	73	57,3	0,495

Man kann wegen der Beobachtungsfehler nicht erwarten, die Constante C überall genau gleich gross zu finden, aber man sieht, dass sich

die gefundenen Werthe nirgends weit von dem Mittelwerthe $C = 0{,}493$ entfernen.

Die Beobachtungsfehler müssen sich nach der Form der Gleichung IV) bei der Berechnung der Constanten C anhäufen. Man thut daher zur Prüfung der Theorie besser, einen Mittelwerth für C anzunehmen, diesen in die Gleichung IV) einzusetzen und daraus die relativen Mengen der Bestandtheile zu berechnen, welche für das Bestehen des chemischen Gleichgewichts erforderlich sind. Die Vergleichung dieser berechneten mit den beobachteten Mengen bestätigt am deutlichsten die Gültigkeit des angenommenen Gesetzes der Massenwirkung. — Wie die Berechnung auszuführen ist, möge an einigen Beobachtungen über die partielle Zersetzung von Eisenoxydsalzen durch Wasser erläutert werden. Man kann diese Zerlegung, wie schon erwähnt (§. 390), mit Hülfe des Magnetismus verfolgen. Die Producte sind freies lösliches Hydroxyd und freie Säure, die man sich der Einfachheit halber nach der Gleichung:



$$\mathrm{feCl} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{feOH} + \mathrm{HCl}$$

entstanden denken kann, worin fe $= {}^1/_3$ Fe das Aequivalentgewicht des Eisens in den Oxydverbindungen darstellen soll. Die Formelgewichte feCl und feOH können statt der Moleculargewichte dienen, um die relativen Mengen auszudrücken. Wir denken uns nun l ccm der Lösung in der Weise hergestellt, dass 100 Formelgewichte feOH mit s Formelgewichten der Säure und mit Wasser zusammengebracht werden. Die Lösung wird alsdann im Gleichgewicht nur noch x Formelgewichte feOH als solches, und $100 - x$ Formelgewichte des betreffenden Eisensalzes enthalten. x kann durch die magnetischen Beobachtungen gefunden werden; l und s berechnen sich nach der Analyse einer gegebenen Menge der Lösung. Man kennt somit $p_1 = 100 - x$, die Menge des unzersetzten Salzes, $p_2 = x$, die Menge des Hydroxydes, und $q_1 = s - (100 - x)$, die Menge der freien Säure. Um die Menge des Wassers q_2, die relativ sehr gross ist, zu erhalten, genügt es anzunehmen, dass jeder Cubikcentimeter der Lösung ein Gramm Wasser enthalte. Es ist daher $q_2 = l/18 = w$ zu setzen und die Gleichung des Gleichgewichtes lautet:

$$\frac{p_2 q_1}{p_1 q_2} = \frac{x\,(s + x - 100)}{(100 - x)\,w} = C.$$

Danach lässt sich aus irgend einer vollständigen Beobachtung zunächst C berechnen, oder besser noch aus mehreren Beobachtungen ein Mittelwerth, und wenn C bekannt ist, kann für jede Lösung x bestimmt werden, sobald durch Analyse w und s gefunden sind. Denn jene Gleichung ergiebt aufgelöst:

$$x = -{}^1/_2\,(100\,w\,C + s - 100) + \sqrt{100\,w\,C + {}^1/_4\,(100\,w\,C + s - 100)^2}.$$

Wie die berechneten Werthe von x mit dem durch magnetische Beobachtungen ermittelten Grade der Zersetzung übereinstimmen, mögen die folgenden beiden kleinen Tabellen zeigen. Die erste Tabelle bezieht sich auf eine schwach basische Lösung von Eisenchlorid. Bei völliger Zersetzung würde dieselbe $s = 96{,}9$ Moleculargew. Chlorwasserstoff auf 100 Formelgewichte feOH enthalten. Diese Lösung wurde bei sonst gleich bleibender Zusammensetzung mit wachsenden Wassermengen verdünnt. In Folge dessen nimmt x zu, d. h. es wird mehr und mehr

Eisenchlorid in Hydroxyd und Chlorwasserstoff zerlegt. Man sieht aus der Tabelle, dass nach den magnetischen Beobachtungen diese Zerlegung wirklich in dem Maasse vorschreitet, wie es die Berechnung vorhersehen lässt. Für die Constante der Gleichgewichtsgleichung ist als wahrscheinlichster Mittelwerth $C = {}^1/_{7900}$ gesetzt.

$100\ feOH + 96{,}9\ HCl + w\ H_2O$
geben, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist:
$x\ feOH + (100 - x)\ feCl + [96{,}9 - (100 - x)]\ HCl + w\ H_2O$ [1])

w	x berechnet	x beobachtet
696	4,8	3,2
871	5,1	4,3
1383	5,9	5,6
2765	7,5	8,3
5636	9,8	9,7
8039	11,1	11,7
16726	15,0	14,1

Die zweite Versuchsreihe wurde mit Ferrinitrat, resp. mit Salpetersäure angestellt. Die relative Wassermenge blieb dabei annähernd constant, während die Menge der Säure variirt wurde. Nach den magnetischen Beobachtungen nimmt x ab, wenn die Säuremenge vergrössert wird, d. h. es wird mehr und mehr Hydroxyd in Nitrat umgewandelt. Die Tabelle zeigt wieder, dass diese Umwandlung in dem Maasse vorschreitet, wie es die Berechnung vorhersehen lässt, wenn man nur von Unregelmässigkeiten absieht, welche durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingt sein können. Für die Constante C ist als wahrscheinlichster Mittelwerth ${}^1/_{335}$ gesetzt.

$100\ feOH + s\ NO_3H + w\ H_2O$
geben, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist:
$x\ feOH + (1 - x)\ feNO_3 + [s - (1 - x)]\ NO_3H + w\ H_2O$ [1])

w	s	x berechnet	x beobachtet
2492	80,0	30,7	32,0
2687	90,5	24,7	22,7
2881	102,0	19,8	16,8
3282	126,0	13,4	13,1
3716	151,0	10,9	11,9

Sehr umfassend kann das Gesetz der chemischen Massenwirkung an Beobachtungen über die Bildung von Aethern organischer Säuren

[1]) *Die kleine Aenderung von w durch die Umsetzung ist vernachlässigt.*

geprüft werden. Bei dieser Reaction ist wie bei der Zerlegung der Eisenoxydsalze kein Lösungsmittel zugegen, welches an dem Vorgange selbst unbetheiligt wäre und denselben doch stören könnte. Ferner kann man die vier betheiligten Flüssigkeiten, Säure, Alkohol, Aether und Wasser leicht in jedem beliebigen Verhältnisse zusammenbringen und jeden gewünschten Anfangszustand des Systems herstellen. Die Mischungen bleiben homogen, wenn man nur gewisse Grenzen der Mengenverhältnisse nicht überschreitet. Endlich kann der Zustand des Systems nach eingetretenem Gleichgewicht leicht hinreichend genau durch Titriren der freien Säure bestimmt werden. Um nun allgemein angeben zu können, welche Veränderungen in einem beliebigen Gemisch der vier betheiligten Stoffe vor sich gehen müssen, damit die Gleichgewichtsgleichung befriedigt wird, sei die anfängliche Menge des Alkohols gleich P_1, des Aethers gleich P_2, des Wassers gleich Q_1 und der Säure gleich Q_2, alle diese Mengen ausgedrückt in Moleculargewichten der betreffenden Stoffe. Ferner sei x die Anzahl der Säuremolecüle, die nach eingetretenem Gleichgewicht durch Aetherbildung verschwunden ist. Alsdann sind, vorausgesetzt, dass ein Molecül Säure sich mit einem Molecül Alkohol zu einem Molecül Aether und einem Molecül Wasser umsetzen, die Mengen des umgewandelten Alkohols und die Mengen des erzeugten Aethers und Wassers gleichfalls gleich x. (Wenn etwa Aether nicht gebildet, sondern durch Wasser zersetzt worden wäre, so würde x negativ zu nehmen sein.) Nachdem Gleichgewicht eingetreten, sind also vorhanden: $p_1 = (P_1 - x)$ Molecüle Alkohol, $p_2 = (P_2 + x)$ Molecüle Aether, $q_1 = (Q_1 + x)$ Molecüle Wasser und $q_2 = (Q_2 - x)$ Molecüle Säure. Die Gleichgewichtsgleichung lautet demnach:

$$\frac{p_2 q_1}{p_1 q_2} = \frac{(P_2 + x)(Q_1 + x)}{(P_1 - x)(Q_2 - x)} = C.$$

Man kann aus dieser Gleichung leicht entnehmen, wie für specielle Fälle das Gleichgewicht beschaffen sein wird. Denken wir uns zunächst, dass ein Molecül Alkohol mit einem Molecül Säure zusammengebracht werde, während anfänglich weder Aether noch Wasser zugegen sei. Wir setzen also $P_1 = Q_2 = 1$ und $P_2 = Q_1 = 0$, wodurch die obige Gleichung sich reducirt auf:

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 = C.$$

Die Constante C bestimmt also in diesem Falle in sehr einfacher Weise das Verhältniss der Menge des unveränderten Alkohols $(1 - x)$ zu der Menge des gebildeten Aethers (x). Umgekehrt kann die Constante C einfach berechnet werden, wenn einmal jenes Verhältniss bestimmt ist. Die Untersuchung hat ergeben, dass in einer Mischung von äquivalenten Mengen Essigsäure und Aethylalkohol Gleichgewicht besteht, wenn ziemlich genau $^2/_3$ der Säure in Aether verwandelt ist, und nicht sehr verschieden findet man das Verhältniss bei Anwendung anderer einwerthiger normaler Säuren und Alkohole. In diesen Fällen ist also:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{^2/_3}{1 - {^2/_3}} = 2, \text{ und folglich } C = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 = 4.$$

Von dieser Zahl wird weiter unten Gebrauch zu machen sein.

Denken wir uns nun, dass die Menge des Alkohols constant $P_1 = 1$ bleibe, die Menge der Säure Q_2 aber allmälig zunehme, während immer $P_2 = Q_1 = 0$. Die Gleichgewichtsgleichung lautet alsdann:

$$\frac{x^2}{(1-x)(Q_2-x)} = C,$$

wofür sich anders geordnet schreiben lässt:

$$1 - x = \frac{x^2}{(Q_2 - x)\,C}.$$

Aus dieser Formel erkennt man, dass $1 - x$ immer kleiner und kleiner werden muss, wenn Q_2 grösser wird. Wenn man also, mit Worten, einen Ueberschuss der Säure anwendet, so nimmt die Menge des gebildeten Aethers zu, bis bei sehr grossem Ueberschusse nahe $1 - x = 0$ oder $x = 1$ ist, d. h. bis schliesslich aller vorhandene Alkohol in Aether verwandelt ist. — Lässt man die Säuremenge constant $Q_2 = 1$, und variirt statt dessen die Menge des Alkohols P_1, so erhält man offenbar dieselbe Form der Gleichung:

$$1 - x = \frac{x^2}{(P_1 - x)\,C},$$

d. h. ein Ueberschuss von Alkohol wirkt gerade so, wie ein Ueberschuss von Säure. Die Säure wird mehr und mehr, zuletzt merklich vollständig, in Aether verwandelt. Es wird also verhältnissmässig am wenigsten Aether gebildet, wenn mit einem Moleculargewicht Alkohol gerade die äquivalente Menge Säure zusammentrifft. — Diese Folgerungen haben sich durch die Beobachtungen alle vollständig bestätigen lassen.

Die Beobachtungen sind aber auch auf solche Gemische ausgedehnt worden, die anfänglich schon Aether oder Wasser neben Alkohol und Säure enthielten. Um die Wirkung eines solchen Zusatzes nach der Gleichung IV) im Allgemeinen zu übersehen, denken wir uns stets je ein Molecül Alkohol und Säure angewendet, und dazu erstens wechselnde Mengen von Wasser, aber keinen Aether. Es sei also $P_1 = Q_2 = 1$ und $P_2 = 0$, so dass die Gleichgewichtsgleichung lautet:

$$\frac{x\,(Q_1 + x)}{(1-x)^2} = C,$$

oder nach passender Umformung:

$$x = \frac{C\,(1-x)^2}{(Q_1 + x)}.$$

Daraus geht hervor, dass x immer kleiner werden muss, bis zum Verschwinden, wenn Q_1 grösser wird. Wasserzusatz vermindert also die Menge des gebildeten Aethers und zwar um so mehr, je grösser der Ueberschuss des Wassers ist. — Wieder erhält man dieselbe Form der Gleichung, wenn man statt Wasser wachsende Mengen von Aether zugesetzt denkt. Es ist alsdann:

$$x = \frac{C\,(1-x)^2}{(P_2 + x)}.$$

Aetherzusatz wirkt also gerade wie Wasserzusatz der Bildung des Aethers entgegen. Die relativ grösste Aethermenge wird gebildet, wenn Aether und Wasser in äquivalenten Mengen zugegen sind. Auch diese Folgerungen haben sich durch die Beobachtungen bewahrheitet.

Die Uebereinstimmung besteht jedoch nicht nur im Allgemeinen und für die betrachteten Grenzfälle, sie wird auch deutlich erkannt, wenn man mit Hülfe des oben berechneten Werthes der Constanten C für beliebige Anfangszustände x berechnet und mit den entsprechenden Beobachtungen vergleicht. Die Gleichgewichtsgleichung nach x aufgelöst, ergiebt:

$$x = \frac{C(P_1 + Q_2) + P_2 + Q_1}{2(C-1)} - \sqrt{\left(\frac{C(P_1 + Q_2) + P_2 + Q_1}{2(C-1)}\right)^2 - \frac{P_2 Q_1 - C P_2 Q_1}{C-1}}.$$

Danach sind die Werthe von x für verschiedene Anfangswerthe von P_1, P_2, Q_1 und Q_2 berechnet, welche in folgender Tabelle mit den beobachteten Werthen der gebildeten Aethermengen verglichen sind. Die Constante C ist gleich 4 gesetzt. Die Beobachtungen beziehen sich auf homogene Mischungen aus Aethylalkohol, Essigsäure, Essigsäureäthyläther und Wasser.

Anfängliche Mischung				Aetherificirte Essigsäure	
Aethylalkohol P_1	Aethylessigsäureäther P_2	Wasser Q_1	Essigsäure Q_2	x berechnet	x beobachtet
1	—	—	1	0,67	0,66
2	—	—	1	0,85	0,83
1	—	—	2	0,85	0,86
4	—	—	1	0,93	0,90
1	—	—	5	0,95	0,97
12	—	—	1	0,98	0,93
1	0,13	—	1	0,65	0,63
1	—	1	1	0,54	0,56
1	1,6	—	1	0,49	0,52
1	—	3	1	0,41	0,41
1	—	23	1	0,15	0,12
1	—	49	1	0,07	0,08

Auch diese Tabelle bestätigt zweifellos, dass das angenommene Gesetz die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von den relativen Mengen der betheiligten Stoffe in homogenen Mischungen mit grosser Annäherung richtig darstellt. Man darf nicht vergessen, dass a[illegible]

gesehen von den möglichen Beobachtungsfehlern keine ganz vollständige Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung zu erwarten ist, da die Theorie möglicherweise nicht alle störenden Umstände genügend berücksichtigt (§. 396). Am besten dürfte man das Gesetz bestätigt zu finden hoffen, wo alle betheiligten Stoffe gasförmig sind, z. B. bei der Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd, Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlendioxyd. Es ist in der That nach den bekannten Beobachtungen wahrscheinlich, dass das Gleichgewicht zwischen diesen vier Stoffen durch jenes Gesetz beherrscht wird. Die exacte Prüfung wird aber durch den Umstand erschwert, dass sich die Constante C von der Temperatur abhängig erweist, und bisher liegen noch keine Versuche vor, welche bei hinlänglich constanter Temperatur angestellt sind.

403. Wie mehrfach betont wurde, gilt die Gleichung IV) nur für das chemische Gleichgewicht in homogenen Mischungen. Sobald die reagirenden Stoffe sich nicht mehr alle vollständig vermischen, kann das Gleichgewicht nicht mehr in derselben Weise von den relativen Mengen derselben abhängig sein. Denkt man sich z. B. eine Lösung, welche vier Salze in chemischem Gleichgewicht enthält, mit einem Ueberschuss eines dieser Salze in festem Zustande in Berührung gebracht, so wird die Lösung von dem Salze aufnehmen, bis sie gesättigt ist, und die Vertheilung der Bestandtheile in der Lösung wird sich ändern, bis neues Gleichgewicht eingetreten, welches der jetzt vorhandenen gelösten Menge des zugesetzten Salzes entspricht. Von diesem Zustande ab bleibt die Zusammensetzung der Lösung unverändert, auch wenn man die Menge des festen Salzes in Berührung mit der Lösung beliebig weiter vermehrt. Wenn das Salz schwer löslich ist, so wird dieser Zustand bald erreicht sein. Wenn dasselbe unlöslich wäre, könnte die Menge desselben offenbar beliebig vergrössert oder auch verkleinert werden, ohne dass das Gleichgewicht gestört würde, so lange wenigstens die Berührungsfläche ungeändert bliebe. Wo unlösliche Stoffe an einer reciproken Reaction betheiligt sind, ist deren Gegenwart wohl nothwendig zur Herstellung des chemischen Gleichgewichts, aber nicht mehr, um das eingetretene Gleichgewicht zu erhalten, obgleich man nicht annehmen darf, dass die unlöslichen Stoffe völlig der Einwirkung der Lösung entrückt seien (§§. 393, 394). Die unlöslichen Stoffe betheiligen sich in anderer Weise an dem chemischen Gleichgewicht als die löslichen.

Uebergiesst man z. B. Calciumoxalat mit Chlorwasserstoff, so kann man, nachdem Gleichgewicht eingetreten, die entstandene Lösung, welche neben Chlorwasserstoff Oxalsäure und Chlorcalcium enthält, von dem übrigen festen Oxalate trennen oder mit beliebigen anderen Mengen desselben zusammenbringen, ohne dass weitere Einwirkung stattfindet. Entfernt man dagegen aus der Lösung einen der Bestandtheile, so bildet sich entweder von Neuem Calciumoxalat oder es wird von diesem Salze aufgelöst, wenn die Lösung damit in Berührung kommt.

Entsprechenden Erscheinungen begegnet man bei allen reciproken Reactionen, wo einige der betheiligten Stoffe sich mit den übrigen nicht mischen, z. B. wenn Gase mit festen Körpern in Wechselwirkung treten oder auch wenn ein flüssiger Stoff mit der Lösung der übrigen nicht mischbar ist. Das chemische Gleichgewicht erweist sich in allen solchen

Fällen unabhängig von dem Mengenverhältniss der sich nicht mischenden Stoffe. Man könnte von vornherein vermuthen, dass die Grösse der Berührungsfläche von Einfluss sei. Allein die Erfahrung spricht mehr dafür, dass die nicht mischbaren Stoffe bei gleichbleibender Temperatur mit constanter Affinität auf einander einwirken.

Man kann daher dem eigenthümlichen Verhalten unlöslicher oder nicht mischbarer Stoffe in der Bedingungsgleichung des chemischen Gleichgewichts dadurch Rechnung tragen, dass man statt der relativen Menge solcher Stoffe eine Constante in jene Gleichung einsetzt. Die allgemeine Gleichung für vier mischbare Stoffe lautete:

$$k_1 p_1 q_2 = k_2 p_2 q_1.$$

Sind drei der Stoffe nur löslich und der vierte nicht, so ist etwa $q_1 = c_1$ zu setzen, wo c_1 eine constante Grösse bedeuten soll, die allein von der Natur des betreffenden unlöslichen Stoffes, nicht aber von dessen Menge abhängt. Die Gleichung wird daher:

$$k_1 p_1 q_2 = k_2 c_1 p_2; \text{ oder } \frac{p_1 q_2}{p_2} = \frac{k_2 c_1}{k_1} = \text{Const.}$$

Wendet man diese Gleichung auf das schon erwähnte Beispiel an, so sollte sein:

$$\frac{\text{Oxalsäuremenge} \times \text{Chlorcalciummenge}}{\text{Chlorwasserstoffmenge}} = \text{Const.}$$

Die Erfahrung bestätigt in den wesentlichen Punkten, was diese Gleichung aussagt. Wenn die relativen Mengen der gelösten Stoffe gleich bleiben, z. B. bei Verdünnung in mässigen Grenzen, wird das Gleichgewicht nicht merklich gestört. Vermehrt man bei gleicher Menge des Chlorwasserstoffs die Menge der Oxalsäure, so vermindert sich die Menge des Chlorcalciums, indem sich Calciumoxalat ausscheidet; vermehrt man unter gleicher Voraussetzung die Menge des Chlorcalciums, so vermindert sich die Menge der Oxalsäure. Die Gleichung verlangt, dass Chlorcalcium und Oxalsäure sich gegenseitig in derselben Weise beeinflussen, und die Beobachtungen bewahrheiten auch diese Forderung. Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur 100 Molecüle Chlorwasserstoff zu Calciumoxalat, so lösen sich 6,83 Aequivalente des letzteren auf. Die Lösung enthält alsdann neben dem übrigen Chlorwasserstoff 6,83 Aeq. Oxalsäure und ebenso viel Chlorcalcium. Fügt man nun zu derselben Lösung unter sonst gleichen Umständen 100 Aeq. Chlorcalcium hinzu, so findet man nach eingetretenem Gleichgewicht nur noch 0,93 Aeq. Oxalsäure in der Lösung. Setzt man aber statt Chlorcalcium 100 Aeq. Oxalsäure hinzu, so vermindert sich die Oxalsäuremenge auf 0,85 Aeq., d. i. nahezu in demselben Verhältniss wie bei Zusatz von Chlorcalcium. — Die Aenderung folgt jedoch in beiden Fällen nicht genau dem aufgestellten Gesetze. Das Product $p_1 q_2/p_2$, welches constant sein sollte, findet sich bei Anwendung von Chlorwasserstoff allein gleich 0,5; nach Zusatz von Chlorcalcium oder Oxalsäure aber grösser, nämlich gleich 0,87. Diese Abweichung ist vermuthlich durch irgend welche störende Umstände bedingt, die nicht berücksichtigt oder nicht bekannt sind.

Sind mehrere unlösliche oder nicht mischbare Stoffe an einer Reaction betheiligt, so ist für jeden eine Constante in die Gleichgewichtsgleichung einzusetzen an Stelle der wechselnden Menge desselben. Für den Fall z. B., dass zwei feste Körper mit einem Gemisch zweier gelösten oder gasförmigen Stoffe reagiren, muss also die Gleichgewichtsgleichung lauten:

$$k_1 p_1 c_2 = k_2 p_2 c_1 \text{ oder } \frac{p_1}{p_2} = \frac{k_2 c_1}{k_1 c_2} = \text{Const.},$$

d. h. das Verhältniss der beiden mischbaren Stoffe ist (bei gleichbleibender Temperatur) constant, unabhängig von dem Mengenverhältnisse der festen Körper. Diese Beziehung lässt sich durch Beobachtung bestätigen, wenn man z. B. die Wechselwirkung von Wasserdampf und Wasserstoff mit Eisen und Eisenoxyd untersucht. Bringt man beliebige Mengen der beiden festen Körper in einen Raum, in welchem stets Wasserdampf in solcher Menge zugegen ist, dass der Partialdruck desselben 4,6 mm beträgt (indem man diesen Raum mit einem anderen in Verbindung setzt, welcher Wasser von 0° enthält), und erhitzt man nun die reagirenden Stoffe auf 265°, so entwickelt sich allmälig Wasserstoff, bis der Gesammtdruck auf 68,8 mm gestiegen ist. Der Partialdruck des Wasserstoffs beträgt alsdann 68,8 — 4,6 = 64,2 mm, und das Verhältniss der beiden Partialdrucke, welches zugleich das Verhältniss der Mengen beider Gase darstellt, ist:

Wasserstoff: Wasserdampf = 64,2 : 4,6 = 13,86.

Erhöht man jetzt den Partialdruck des Wasserdampfes auf 15,7 mm, so steigt auch der Partialdruck des Wasserstoffs, und zwar auf 219,4 mm; das Verhältniss von Wasserstoff zu Wasserdampf wird 219,4 : 15,7 = 13,97, d. h. fast genau so gross wie vorher.

Beobachtungen über die Wechselwirkung zwischen Baryumcarbonat und Baryumsulfat mit den entsprechenden löslichen Kaliumsalzen gestatten die obige Beziehung gleichfalls zu prüfen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger derartiger Beobachtungen, welche bei 100° angestellt sind, mit Lösungen, welche auf ein Molecül der löslichen Salze 500 Molecüle Wasser enthielten. Die Tabelle giebt den Anfangszustand, von welchem die Reaction in den einzelnen Versuchen ausging, und für den Endzustand das Verhältniss der löslichen Kaliumsalze und das Verhältniss der unlöslichen Baryumsalze.

Anfangszustand	Endzustand	
	$K_2SO_4 : K_2CO_3$	$BaSO_4 : BaCO_3$
100 Molecüle $BaSO_4$ + 25 Molecüle K_2CO_3	0,17	26,8
100 „ $BaSO_4$ + 50 „ K_2CO_3	0,19	11,5
100 „ $BaSO_4$ + 100 „ K_2CO_3	0,25	4,0
100 „ $BaCO_3$ + 100 „ K_2SO_4	0,21	4,7
100 „ $BaSO_4$ + 200 „ K_2CO_3	0,22	1,4
100 „ $BaSO_4$ + 300 „ K_2CO_3	0,23	0,75
100 „ $BaSO_4$ + 400 „ K_2CO_3	0,24	0,17
100 „ $BaSO_4$ + 500 „ K_2CO_3	0,24	0,03

Man sieht, dass das Verhältniss der löslichen Kaliumsalze nahezu gleichbleibt, während das Verhältniss der unlöslichen Körper in weiten Grenzen variirt. Die Theorie wird also im Wesentlichen bestätigt.

Bei Versuchen wie die eben erwähnten, bei welchen gelöste Stoffe sich mit festen umsetzen, dauert die Herstellung des Gleichgewichts in der Regel sehr lange, und dadurch wird die Prüfung der Gleichgewichtsbedingungen erschwert (§. 392). Man hat diese Schwierigkeit zu umgehen versucht, indem man die festen Körper in der Lösung selbst entstehen liess, unter den Bedingungen, unter welchen sich Gleichgewicht herstellen sollte. Bringt man z. B. Chlorbaryum in Lösungen, die Kaliumchromat und Kaliumcarbonat in wechselnden Mengen enthalten, so entstehen Baryumchromat und Baryumcarbonat, welche sich unlöslich ausscheiden und mit dem Rest der löslichen Kaliumsalze ins Gleichgewicht setzen. Man findet alsdann, dass das Verhältniss der beiden festen Körper in dem Niederschlage mit der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung wechselt. In der Lösung bleiben aber von beiden löslichen Kaliumsalzen gewisse Mengen, die unter sonst gleichen Umständen immer nahezu in dem gleichen Verhältniss zu einander stehen. Bei einer Versuchsreihe, bei welcher Temperatur und Verdünnung constant blieben, stieg der Gehalt an Baryumcarbonat im Niederschlage von 3 auf 93 Proc. Gleichzeitig fand sich aber in der Lösung die Menge des Kaliumchromates, unregelmässig schwankend, stets etwa 9- bis 11mal so gross als die Menge des Kaliumcarbonates. Es hat sich daher im Momente der Entstehung des Niederschlages wirklich chemisches Gleichgewicht hergestellt, welches der entwickelten Bedingungsgleichung genügt. Dieses Gleichgewicht ist freilich kein definitives (vergl. §. 393). Die frisch gefällten Niederschläge ändern auch in diesem Falle ihre Beschaffenheit mit der Zeit und damit zugleich ändert sich nachträglich die Zusammensetzung der Lösungen, mit welchen sie in Berührung sind.

404. Die angeführten Beobachtungen bestätigen das Gesetz des chemischen Gleichgewichts, welches durch die Gleichung IV) des §. 401 dargestellt wird, soweit man Bestätigung erwarten darf. Jene Gleichung giebt überall wenigstens ein angenähertes Bild der beobachteten Erscheinungen, und mehr als angenäherte Gültigkeit kann nicht beansprucht werden, da eben die Gleichung nur auf diejenigen Kräfte Rücksicht nimmt, welche an der Hauptreaction unmittelbar betheiligt sind. Alle nebensächlichen Einflüsse bleiben dagegen unberücksichtigt, welche den Zustand und das chemische Verhalten der reagirenden Stoffe und folglich auch das Gleichgewicht selbst abändern können. Es ist aber schon mehrfach erwähnt worden, dass der veränderliche Zustand fester Körper das chemische Gleichgewicht beeinflussen kann, und dass namentlich in Lösungen mancherlei bekannte und unbekannte Umstände eingreifen können, welche den Mechanismus chemischer Vorgänge in Wahrheit viel complicirter gestalten als in der Gleichung angenommen ist (vergl. §. 502). So endet man denn auch mancherlei Abweichungen von dem Gesetze in seiner einfachsten Form, die durch störende Umstände erklärt werden müssen, bis es gelingt, alle wirksamen Kräfte in Rechnung zu ziehen.

Wenn man aber anerkennt, dass das chemische Gleichgewicht durch das in Rede stehende einfache Gesetz beherrscht wird, wo störende Um-

stände nicht merklich eingreifen, so ist es möglich, mit Hülfe der Gleichung IV) die relative Stärke der Verwandtschaftskräfte, welche an dem Gleichgewichte betheiligt sind, zu messen. Die Constanten k_1 und k_2 der Gleichung $k_1 p_1 q_2 = k_2 p_2 q_1$ müssen ja von den Verwandtschaften der Bestandtheile der reagirenden Stoffe abhängig sein. Man hat dieselben demgemäss als Verwandtschaftscoefficienten bezeichnet. Die theoretische Bedeutung dieser Constanten ist durch die Gleichgewichtsgleichung selbst näher definirt. Sie geben die Intensitäten an, mit welchen sich die beiden reciproken Reactionen zwischen äquivalenten Mengen der reagirenden Stoffe zu vollziehen streben, und sie regeln demgemäss die Vertheilung der Bestandtheile bei gegebenem Mengenverhältniss im Gleichgewichtszustande.

Die Gleichgewichtsgleichung wurde in §. 402 für vier betheiligte Stoffe in homogener Mischung auf die Form gebracht:

$$k_1 (P_1 - x)(Q_2 - x) = k_2 (P_2 + x)(Q_1 + x),$$

wobei P_1 und Q_2 die Mengen zweier Stoffe A und B bezeichneten, und P_2 und Q_1 die Mengen der beiden anderen Stoffe A' und B', welche durch einfache Umsetzung äquivalenter Mengen von A und B entstehen. Die Variable x giebt an, wieviel von A und B in A' und B' umgewandelt ist, nachdem Gleichgewicht eingetreten. Wenn nun anfänglich von A und B äquivalente Mengen, von A' und B' nichts vorhanden war, so ist $P_1 = Q_2 = 1$ und $P_2 = Q_1 = 0$ zu setzen und die Gleichung reducirt sich auf:

$$k_1 (1 - x)(1 - x) = k_2 . x . x,$$

oder in anderer Form

$$\frac{x^2}{(1 - x)^2} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Da nur das Verhältniss der Affinitätscoefficienten k_1 und k_2 vorkommt, so kann man noch zur Vereinfachung $k_1 / k_2 = k^2$ setzen und man erhält alsdann:

$$\frac{x}{1 - x} = k.$$

Die neue Constante k, die auch als Verwandtschaftscoefficient oder besser vielleicht als Theilungscoefficient bezeichnet wird, steht demnach in nächster Beziehung zu der Vertheilung der Bestandtheile nach eingetretenem Gleichgewicht. Die Constante giebt unmittelbar das Verhältniss der umgewandelten Menge x von A und B zu der unveränderten Menge dieser Stoffe $(1 - x)$, wenn urspünglich genau äquivalente Mengen der Stoffe vorhanden waren. Dieses Verhältniss kann aber auch als Maass der wirksamen Verwandtschaftskräfte angesehen werden.

Wenn ein Moleculargewicht Chinin-Chlorwasserstoff und ein Moleculargewicht freies Codeïn in alkoholischer Lösung zusammengebracht werden, so wird, wie wir gesehen haben (§. 402), ein Theil des Chinins durch Codeïn einfach verdrängt. x bedeutet alsdann die Menge des gebildeten Codeïn-Chlorwasserstoffs und $1 - x$ die Menge des unveränderten Chininsalzes. Der Bruch $x/(1 - x)$ stellt also unmittelbar das Verhält-

niss dar, nach welchem sich ein Moleculargewicht Chlorwasserstoff vertheilt, wenn von beiden Basen im Ganzen je ein Moleculargewicht zugegen ist. Man muss nun offenbar diejenige Base als die stärkere (mit grösserer Verwandtschaft zu Chlorwasserstoff begabte) ansehen, welche unter sonst gleichen Umständen mehr von der Säure an sich reisst. Daher ist das Theilungsverhältniss auch ein Maass der relativen Affinität beider Basen gegen Chlorwasserstoff. Es wurde nun bereits gezeigt, wie man die Constante der Gleichgewichtsgleichung, $C = k_1/k_2$, aus Beobachtungen mit beliebigen Mengenverhältnissen der reagirenden Stoffe entnehmen kann, und die obige Betrachtung lehrt, wie aus dieser Constanten das Theilungsverhältniss k für das hier geforderte einfache Mengenverhältniss der reagirenden Stoffe zu berechnen ist. Man hat

$$\frac{k_1}{k_2} = C = k^2 \text{ oder } k = \sqrt{C}.$$

Für Chinin und Codeïn und deren Chlorwasserstoffsalze fand sich im Mittel mehrerer Versuche $C = 0{,}493$ und daraus ergiebt sich $k = 0{,}702$. Wenn also Chininsalz und Codeïn im Verhältniss ihrer Moleculargewichte zusammengebracht werden, so bilden sich 100 Molecüle Codeïnsalz auf 70,2 Molecüle Chininsalz, die unverändert bleiben. Die Affinität des Chinins zu Chlorwasserstoff ist um circa 30 Proc. kleiner als diejenige des Codeïns. — Stellt man Codeïn und Brucin in gleicher Weise einander gegenüber, so findet man $C = 0{,}632$ oder $k = 0{,}795$, und für Chinin gegen Brucin ergiebt sich $C = 0{,}311$ oder $k = 0{,}558$. Das Verhältniss der Affinitäten gegen Chlorwasserstoff ist also von:

Chinin : Codeïn . . . . 0,702 : 1
Codeïn : Brucin . . . . 0,795 : 1
Chinin : Brucin . . . . 0,558 : 1

Brucin äussert danach die grösste Affinität gegen Chlorwasserstoff. Die beiden letzten Zahlen ergeben die Affinität von Codeïn und Chinin, wenn diejenige des Brucins gleich 1 gesetzt wird. Dividirt man dieselben durch einander, so erhält man das Verhältniss der Affinitäten von Chinin und Codeïn zu Chlorwasserstöff = 0,701, in Uebereinstimmung mit der ersten Zahl, welche direct ermittelt ist. Die erhaltenen Resultate controliren sich somit gegenseitig und bestätigen die Voraussetzungen, auf welchen die Berechnung ruht. Der Theilungscoefficient k erweist sich dadurch als brauchbares Maass für das Verhältniss der Affinitäten.

405. Wenn in homogener Lösung das chemische Gleichgewicht durch einen complicirteren Vorgang hergestellt wird, als in dem eben betrachteten Beispiel, etwa durch doppelten Austausch wie bei der Bildung gewöhnlicher Salze durch Neutralisation, so hat auch die Constante k eine entsprechend complicirtere Bedeutung. Sie stellt alsdann im Allgemeinen das Verhältniss zweier Summen concurrirender Affinitäten dar, von welchen eine die anfänglich vorhandenen Stoffe A und B zu erhalten sucht, während die andere die neuen Stoffe A' und B' zu erzeugen strebt. Das Verhältniss dieser Affinitätssummen kann numerisch gerade so bestimmt werden wie vorher das Affinitätsverhältniss in dem einfacheren Falle.

Sei z. B. unter A Natriumsulfat und unter B Chlorwasserstoff verstanden, so bedeutet x die Menge von Chlornatrium, welche sich aus dem Sulfat durch theilweise Umsetzung mit Chlorwasserstoffsäure bildet, und $k = x/(1-x)$ kann als Maass betrachtet werden für das Verhältniss der Affinitäten, welche einerseits Chlornatrium und Schwefelsäure, andererseits Natriumsulfat und Chlorwasserstoff zu erzeugen trachten. Zwei ähnliche Affinitätssummen stehen sich jedesmal gegenüber, wenn bei reciproken Reactionen der Wasserstoff einer Säure gegen das Metall eines Salzes ausgetauscht wird. Man bezeichnet dieselben gewöhnlich als das Neutralisations- oder Sättigungsbestreben oder kürzer als die Avidität der Säuren. Der Begriff der Avidität deckt sich mit dem, was sonst weniger bestimmt die Stärke der Säuren genannt wird. Das Verhältniss der Stärke oder der Aviditäten zweier Säuren, die bei chemischem Gleichgewichte sich gegenüber stehen, kann also durch den Theilungscoefficienten k gemessen werden.

Man hat für eine Reihe von Säuren das Theilungsverhältniss k zu bestimmen versucht, theils durch volumetrische Beobachtungen, wie sie in §. 391 erwähnt wurden, theils durch calorimetrische Untersuchungen, deren Princip später noch (§. 470) ausführlich darzulegen sein wird. Die Resultate der verschiedenen Beobachtungen stimmen gut mit einander überein und einiges davon möge hier angeführt werden.

Bringt man ein Moleculargewicht Chlorwasserstoff mit einer äquivalenten Menge Natriumsulfat (d. h. mit $^1/_2\, Na_2SO_4$) in verdünnter wässeriger Lösung bei etwa 20° zusammen, so wird nahezu $^2/_3$ des Salzes in Natriumchlorid verwandelt, und nur $^1/_3$ bleibt als Sulfat in der Lösung. Das Verhältniss der Aviditäten von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure dem Natrium gegenüber ist daher $k = \frac{^2/_3}{^1/_3} = 2$. Die Chlorwasserstoffsäure erscheint doppelt so stark als die Schwefelsäure. Für Natriumsulfat und Salpetersäure ergiebt sich nahezu dasselbe Theilungsverhältniss. Die Avidität der Salpetersäure ist daher nahezu ebenso gross als die Avidität der Chlorwasserstoffsäure. — Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure haben die grösste Avidität von allen untersuchten Säuren. Setzt man dieselbe gleich 100, so wird die relative Avidität der Schwefelsäure durch die Zahl 50 ausgedrückt. In derselben Einheit kann auch die Avidität anderer Säuren angegeben werden, welche einer Säure von bekannter Avidität entgegengestellt wurden. Man erhält so folgende Zahlen:

Aviditätsverhältnisse der Säuren:

Salpetersäure	100
Chlorwasserstoff	100
Bromwasserstoff	89
Jodwasserstoff	79
Schwefelsäure	50
Trichloressigsäure	36
Oxalsäure	24
Monochloressigsäure	9
Fluorwasserstoff	5
Essigsäure	3
Cyanwasserstoff	0

Die Zahlen dieser Tabelle geben die relative Avidität aller angeführten Säuren unter einander gegen Natrium an. Man kann daraus für je zwei Säuren unmittelbar ersehen, in welchem Verhältniss dieselben sich in die Base theilen werden, wenn man ein Moleculargewicht der einen Säure mit einer äquivalenten Menge des Natriumsalzes der anderen zusammenbringt. Jodwasserstoffsäure mit Chlornatrium wird z. B. je 79 Molecüle Jodnatrium erzeugen auf 100 Molecüle Chlornatrium, die unverändert bleiben. Essigsäure vermag dagegen nur etwa 3 Molecüle Acetat zu bilden auf 100 Molecüle unverändertes Chlornatrium, und Cyanwasserstoffsäure setzt sich mit Chlornatrium nicht in merklicher Menge um.

Die Reihenfolge der Säuren, nach ihrer Avidität geordnet, stimmt in den meisten Fällen überein mit dem, was man sonst über die relative Stärke der Säuren anzunehmen pflegt. Auffallend ist, dass die Fluorwasserstoffsäure so sehr schwach erscheint. Dagegen ist bemerkenswerth, wie die Avidität wächst von der Essigsäure zu der Mono- und Trichloressigsäure, in Uebereinstimmung mit anderen Erfahrungen über den Einfluss negativer Bestandtheile in dem Radical der Säuren (§. 382).

Die Zahlen der Tabelle geben zunächst nur die Avidität der Säuren in Natriumsalzen bei grosser Verdünnung und bei niedrigen Temperaturen. Für einbasische Säuren scheint nach anderen Versuchen das Aviditätsverhältniss von der Natur der basischen Metalle und auch in gewissen Grenzen von der Verdünnung und von der Temperatur unabhängig zu sein (vergl. §. 406). Für mehrbasische Säuren lässt sich die Avidität mit geringerer Sicherheit bestimmen, weil die mögliche Bildung saurer Salze das chemische Gleichgewicht stören kann. Einiges darüber wird weiter unten (§. 474) zu besprechen sein.

Wenn feste Körper betheiligt sind, ist die Bedeutung der Gleichgewichtsgleichung weniger einfach, da an der Stelle der relativen Menge eines festen Körpers eine weitere unbekannte Constante steht. Man hat aber doch auch solche Reactionen zur Ermittelung der Avidität verschiedener Säuren verwerthen können. Es möge an einem Beispiel gezeigt werden, dass dadurch die früheren Resultate sich bestätigen. Wirke ein Moleculargewicht Chlorwasserstoff auf Calciumoxalat ein und bedeute x wieder die Mengen der Oxalsäure und des Chlorcalciums, welche in Lösung gehen, ehe Gleichgewicht eintritt, und $1 - x$ die Menge der unveränderten Chlorwasserstoffsäure. Die Gleichgewichtsgleichung lautet alsdann:

$$\frac{x^2}{c_1(1-x)} = k^2,$$

wenn c_1 die unbekannte Constante bedeutet, welche an Stelle der Menge des Calciumoxalates steht (§. 403).

$$k = \frac{x}{\sqrt{c(1-x)}}$$

soll wieder das Aviditätsverhältniss von Chlorwasserstoff und Oxalsäure (gegen Calcium) darstellen. Bei einem anderen Versuche werde nun statt Chlorwasserstoff ein Moleculargewicht Salpetersäure mit Calciumoxalat zusammengebracht und die Menge des gelösten Oxalates sei in diesem Falle x'. Die Gleichung lautet dann:

$$\frac{x'^2}{c_1(1-x)} = k'^2$$

und der Ausdruck

$$k' = \frac{x}{\sqrt{c_1(1-x')}}$$

giebt das Aviditätsverhältniss von Salpetersäure und Oxalsäure an. Die Constante c_1, die sich auf das Calciumoxalat bezieht, ist in beiden Fällen dieselbe. Dividirt man daher k durch k', so fällt diese unbekannte Constante heraus und man erhält das Verhältniss der Aviditäten von Chlorwasserstoff und Salpetersäure:

$$\frac{k}{k'} = \frac{x\sqrt{(1-x')}}{x'\sqrt{(1-x)}}$$

welches jetzt berechnet werden kann, wenn x und x' bestimmt sind. Der Versuch ergiebt, dass äquivalente Mengen von Chlorwasserstoff und Salpetersäure bei gleicher Verdünnung nahezu gleichviel Calciumoxalat zerlegen. Es ist $x = x'$ und folglich $k = k'$; die Avidität der beiden Säuren in ihren Calciumsalzen findet sich, wie nach den früher besprochenen Versuchen in den Natriumsalzen, gleich gross. — Die Einwirkung der beiden Säuren auf das Calciumoxalat ist bei niedrigen Temperaturen und auch bei 100^0 untersucht worden und mit gleichem Erfolg. Das Aviditätsverhältniss von Chlorwasserstoff und Salpetersäure ist also in diesen Grenzen von der Temperatur unabhängig.

406. Von der Temperatur unabhängig fand sich auch in ziemlich weiten Grenzen das Verhältniss der Affinitäten, welche bei der Aetherbildung (aus Alkoholen und organischen Säuren) thätig sind. Die Aetherificirung von Alkohol und Säure, wie auch die entgegengesetzte Zerlegung der Aether durch Wasser, schreitet bis zu derselben Grenze fort, ob die Reactionen bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Langsamkeit sich vollziehen oder rasch bei höherer Temperatur bis gegen 300^0.

In anderen Fällen zeigt sich jedoch ebenso deutliche Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur. Das Aviditätsverhältniss der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure gegen Schwefelsäure in den Natriumsalzen, welches bei 20^0 gleich 2 gefunden wurde, ergiebt sich bei 60^0 etwa gleich 2,37, d. h. es wird bei der höheren Temperatur, bei denselben Mengenverhältnissen, mehr Sulfat zersetzt. — Dieselben Mengen von Chlorwasserstoff oder von Salpetersäure lösen auch bei höherer Temperatur mehr Calciumoxalat. — Kaliumcarbonat vermag sich bei 100^0 mit einer grösseren Menge Baryumsulfat umzusetzen als bei 20^0. — In einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, welches mit unzureichenden Mengen Sauerstoff verbrannt wird, bildet sich mehr Kohlendioxyd und weniger Wasserdampf, wenn die Verbrennungstemperatur höher ist. — In dem Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf, welches sich über Eisen und Eisenoxyd im Gleichgewicht befindet, nimmt der Gehalt an Wasserdampf zu, wenn die Temperatur gesteigert wird u. s. w. — In manchen Fällen muss der Einfluss der Temperatur wahrscheinlich durch Nebenwirkungen erklärt werden, durch Veränderungen des Zustandes der reagirenden Stoffe, und im Allgemeinen kann man

noch nicht mit Bestimmtheit angeben, ob ohne solche Nebenwirkungen das chemische Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig wäre oder nicht.

Die Messung und Vergleichung der Affinitätsgrössen im Zustande des chemischen Gleichgewichts ist auf wenige specielle Reactionen beschränkt und auf diesem engen Gebiete bleibt noch sehr vieles Dunkle und Widersprechende aufzuklären, bevor solche Untersuchungen breiteren Boden gewinnen können. Was hier von diesen Untersuchungen dargelegt wurde, hat seinen Platz hier gefunden nicht sowohl wegen der zum Theil noch unsicheren Resultate, als vielmehr um dem Leser ein Bild von den Methoden zu geben, welche in der Chemie ziemlich fremdartig erscheinen und auf wenig angebautes Gebiet führen, welche aber wichtige Ergebnisse für die Zukunft versprechen.

Die thermischen Erscheinungen, welche die chemischen Vorgänge begleiten, und die Grundsätze der Calorimetrie.

---

407. Bei den chemischen Vorgängen muss naturgemäss in erster Linie Aufschluss gesucht werden über die Constitution der chemischen Verbindungen und über das Wesen der chemischen Vorgänge. In den vorangehenden Capiteln wurde zusammengestellt, was man Wichtigeres hierüber aus den chemischen Eigenschaften mit einiger Sicherheit hat bisher erschliessen können. Das Resultat ist in vielen Punkten noch keineswegs befriedigend; es drängt mit Nothwendigkeit zu dem Versuche, auf anderen Wegen dem Ziele näher zu kommen. Nun lehrt die Erfahrung ganz allgemein, dass jede Veränderung der chemischen Eigenschaften von Aenderungen der physikalischen Eigenschaften, jeder chemische Vorgang von physikalischen Erscheinungen begleitet ist. Bei fast allen chemischen Reactionen wird Wärme erzeugt, bei sehr vielen Elektricität oder Licht; mit der chemischen Zusammensetzung wechselt die Krystallform, das specifische Gewicht, der Siedepunkt und Schmelzpunkt, das Lichtbrechungsvermögen, die Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität etc. Die Allgemeinheit dieses Zusammentreffens macht es schon bei oberflächlicher Betrachtung wahrscheinlich, dass zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften ein inniger Zusammenhang bestehe, und dass auch durch das Studium der letzteren das Verständniss chemischer Vorgänge gefördert werden könne. Von dieser Vermuthung geleitet, ist man in der That vielfach zu Resultaten von hervorragender Wichtigkeit gelangt; darunter sind zu nennen das Avogadro'sche Gesetz der Raumerfüllung im Gaszustande, das Dulong-Petit'sche Gesetz der specifischen Wärme starrer Körper, und Anderes, was gelegentlich bereits erwähnt worden ist. Weiteres hierher Gehörige wird noch in der dritten Abtheilung dieses Bandes besprochen werden. In den folgenden Capiteln sind aber die Beziehungen darzulegen, welche man zwischen chemischen und thermischen Erscheinungen aufgefunden hat.

408. Diese Beziehungen zwischen den chemischen und thermischen Erscheinungen haben namentlich in den letzten Jahrzehnten solchen Umfang und solche Wichtigkeit erlangt, dass sie ein selbständiges Gebiet der theoretischen Chemie bilden, welches gewöhnlich als Thermochemie bezeichnet wird. Die Probleme der Thermochemie sind aber vielfach die-

Die Zahlen dieser Tabelle geben die relative Avidität aller angeführten Säuren unter einander gegen Natrium an. Man kann daraus für je zwei Säuren unmittelbar ersehen, in welchem Verhältniss dieselben sich in die Base theilen werden, wenn man ein Moleculargewicht der einen Säure mit einer äquivalenten Menge des Natriumsalzes der anderen zusammenbringt. Jodwasserstoffsäure mit Chlornatrium wird z. B. je 79 Molecüle Jodnatrium erzeugen auf 100 Molecüle Chlornatrium, die unverändert bleiben. Essigsäure vermag dagegen nur etwa 3 Molecüle Acetat zu bilden auf 100 Molecüle unverändertes Chlornatrium, und Cyanwasserstoffsäure setzt sich mit Chlornatrium nicht in merklicher Menge um.

Die Reihenfolge der Säuren, nach ihrer Avidität geordnet, stimmt in den meisten Fällen überein mit dem, was man sonst über die relative Stärke der Säuren anzunehmen pflegt. Auffallend ist, dass die Fluorwasserstoffsäure so sehr schwach erscheint. Dagegen ist bemerkenswerth, wie die Avidität wächst von der Essigsäure zu der Mono- und Trichloressigsäure, in Uebereinstimmung mit anderen Erfahrungen über den Einfluss negativer Bestandtheile in dem Radical der Säuren (§. 382).

Die Zahlen der Tabelle geben zunächst nur die Avidität der Säuren in Natriumsalzen bei grosser Verdünnung und bei niedrigen Temperaturen. Für einbasische Säuren scheint nach anderen Versuchen das Aviditätsverhältniss von der Natur der basischen Metalle und auch in gewissen Grenzen von der Verdünnung und von der Temperatur unabhängig zu sein (vergl. §. 406). Für mehrbasische Säuren lässt sich die Avidität mit geringerer Sicherheit bestimmen, weil die mögliche Bildung saurer Salze das chemische Gleichgewicht stören kann. Einiges darüber wird weiter unten (§. 474) zu besprechen sein.

Wenn feste Körper betheiligt sind, ist die Bedeutung der Gleichgewichtsgleichung weniger einfach, da an der Stelle der relativen Menge eines festen Körpers eine weitere unbekannte Constante steht. Man hat aber doch auch solche Reactionen zur Ermittelung der Avidität verschiedener Säuren verwerthen können. Es möge an einem Beispiel gezeigt werden, dass dadurch die früheren Resultate sich bestätigen. Wirke ein Moleculargewicht Chlorwasserstoff auf Calciumoxalat ein und bedeute x wieder die Mengen der Oxalsäure und des Chlorcalciums, welche in Lösung gehen, ehe Gleichgewicht eintritt, und $1 - x$ die Menge der unveränderten Chlorwasserstoffsäure. Die Gleichgewichtsgleichung lautet alsdann:

$$\frac{x^2}{c_1(1-x)} = k^2,$$

wenn c_1 die unbekannte Constante bedeutet, welche an Stelle der Menge des Calciumoxalates steht (§. 403).

$$k = \frac{x}{\sqrt{c(1-x)}}$$

soll wieder das Aviditätsverhältniss von Chlorwasserstoff und Oxalsäure (gegen Calcium) darstellen. Bei einem anderen Versuche werde nun statt Chlorwasserstoff ein Moleculargewicht Salpetersäure mit Calciumoxalat zusammengebracht und die Menge des gelösten Oxalates sei in diesem Falle x'. Die Gleichung lautet dann:

Normaldruck p_0 bei der Temperatur 0^0 bekannt sind, jenem Gesetze gemäss nach der Gleichung:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \text{ oder } t = \frac{pv - p_0 v_0}{p_0 v_0 \alpha}.$$

Mit 0^0 wird dabei wie gewöhnlich die Temperatur bezeichnet, bei welcher (unter gewöhnlichem Drucke) reines Eis schmilzt, und die Grösse eines Grades wird so gewählt, dass die Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Wassers gleich 100^0 wird. Die Constante α ist unter dieser Voraussetzung gleich 0,03665 oder $^1/_{273}$.

An dieser gewöhnlichen Temperaturscala erscheinen die Temperaturen unter Null Grad als negative Grössen. Man kann jedoch den Nullpunkt der Temperatur auch so legen, dass alle Temperaturen, welche mit dem Luftthermometer überhaupt noch gemessen werden können, positiv sind. Setzt man nämlich den Werth $\alpha = {}^1/_{273}$ in obige Gleichung ein, so erhält man:

$$pv = p_0 v_0 \frac{273 + t}{273},$$

und daraus ist zu erkennen, dass bei der Temperatur $t = -273$ das Product vp gleich Null werden würde, wenn eine solche niedrige Temperatur sich herstellen liesse, und wenn bis dahin die Eigenschaften der Gase unverändert blieben. Das Gas würde alsdann unter noch so kleinem Drucke keinen Raum mehr einnehmen.

Nun kann man nicht erwarten, die Temperatur -273 jemals zu erreichen und man kann auch nicht behaupten, dass bei so niedriger Temperatur die Gase unter endlichem Drucke wirklich keinen Raum mehr erfüllen würden. Offenbar aber hat es keinen physikalischen Sinn mehr, von Temperaturen zu sprechen, welche niedriger sind, als sie das Luftthermometer nach den bekannten Eigenschaften der Gase anzugeben vermag. Man ist daher berechtigt, den Nullpunkt der Temperatur auf jene denkbar tiefste Temperatur zu verlegen, welche vermittelst des Luftthermometers noch gemessen werden könnte. Man bezeichnet dieselbe als absoluten Nullpunkt und die von diesem Nullpunkte ab gezählten Temperaturen werden demgemäss absolute Temperaturen genannt. Die absolute Temperatur eines Körpers ist um 273 grösser als die Temperatur desselben Körpers nach der gewöhnlichen Scala. Es ist $T = t + 273$, wenn die absolute Temperatur mit T bezeichnet wird.

Mit absoluten Temperaturen wird in Folgendem öfter zu rechnen sein. Die Anwendung derselben ist besonders bequem und nützlich bei allen Rechnungen, welche sich auf Volumänderungen der Gase beziehen. Denn das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz, welches diese Aenderungen beherrscht, nimmt durch die Einführung der absoluten Temperatur eine sehr einfache Gestalt an. Dasselbe lautet alsdann:

$$pv = RT,$$

worin $R = v_0 p_0 / T_0$ eine Constante bezeichnet, welche durch die Wahl eines Normaldrucks p_0 und einer Normaltemperatur T_0 und durch das Volum v_0 der betrachteten Gasmenge unter diesen Normalumständen bestimmt wird.

Die Zahlen dieser Tabelle geben die relative Avidität aller angeführten Säuren unter einander gegen Natrium an. Man kann daraus für je zwei Säuren unmittelbar ersehen, in welchem Verhältniss dieselben sich in die Base theilen werden, wenn man ein Moleculargewicht der einen Säure mit einer äquivalenten Menge des Natriumsalzes der anderen zusammenbringt. Jodwasserstoffsäure mit Chlornatrium wird z. B. je 79 Molecüle Jodnatrium erzeugen auf 100 Molecüle Chlornatrium, die unverändert bleiben. Essigsäure vermag dagegen nur etwa 3 Molecüle Acetat zu bilden auf 100 Molecüle unverändertes Chlornatrium, und Cyanwasserstoffsäure setzt sich mit Chlornatrium nicht in merklicher Menge um.

Die Reihenfolge der Säuren, nach ihrer Avidität geordnet, stimmt in den meisten Fällen überein mit dem, was man sonst über die relative Stärke der Säuren anzunehmen pflegt. Auffallend ist, dass die Fluorwasserstoffsäure so sehr schwach erscheint. Dagegen ist bemerkenswerth, wie die Avidität wächst von der Essigsäure zu der Mono- und Trichloressigsäure, in Uebereinstimmung mit anderen Erfahrungen über den Einfluss negativer Bestandtheile in dem Radical der Säuren (§. 382).

Die Zahlen der Tabelle geben zunächst nur die Avidität der Säuren in Natriumsalzen bei grosser Verdünnung und bei niedrigen Temperaturen. Für einbasische Säuren scheint nach anderen Versuchen das Aviditätsverhältniss von der Natur der basischen Metalle und auch in gewissen Grenzen von der Verdünnung und von der Temperatur unabhängig zu sein (vergl. §. 406). Für mehrbasische Säuren lässt sich die Avidität mit geringerer Sicherheit bestimmen, weil die mögliche Bildung saurer Salze das chemische Gleichgewicht stören kann. Einiges darüber wird weiter unten (§. 474) zu besprechen sein.

Wenn feste Körper betheiligt sind, ist die Bedeutung der Gleichgewichtsgleichung weniger einfach, da an der Stelle der relativen Menge eines festen Körpers eine weitere unbekannte Constante steht. Man hat aber doch auch solche Reactionen zur Ermittelung der Avidität verschiedener Säuren verwerthen können. Es möge an einem Beispiel gezeigt werden, dass dadurch die früheren Resultate sich bestätigen. Wirke ein Moleculargewicht Chlorwasserstoff auf Calciumoxalat ein und bedeute x wieder die Mengen der Oxalsäure und des Chlorcalciums, welche in Lösung gehen, ehe Gleichgewicht eintritt, und $1 - x$ die Menge der unveränderten Chlorwasserstoffsäure. Die Gleichgewichtsgleichung lautet alsdann:

$$\frac{x^2}{c_1(1-x)} = k^2,$$

wenn c_1 die unbekannte Constante bedeutet, welche an Stelle der Menge des Calciumoxalates steht (§. 403).

$$k = \frac{x}{\sqrt{c(1-x)}}$$

soll wieder das Aviditätsverhältniss von Chlorwasserstoff und Oxalsäure (gegen Calcium) darstellen. Bei einem anderen Versuche werde nun statt Chlorwasserstoff ein Moleculargewicht Salpetersäure mit Calciumoxalat zusammengebracht und die Menge des gelösten Oxalates sei in diesem Falle x'. Die Gleichung lautet dann:

Temperaturgrade willkürlich festgesetzt ist, so kann man nicht erwarten, dass ein Körper zu seiner Erwärmung um je einen Grad bei verschiedenen Anfangstemperaturen gleichviel Wärme bedarf, und thatsächlich bleibt diese Wärmemenge bei keinem Stoffe gleich gross, ausgenommen bei den schwer verdichtbaren Gasen, wenn die Temperatur mit dem Luftthermometer gemessen wird. Die sonstigen Eigenschaften der Gase machen dieselben aber nicht geeignet, als calorimetrische Substanz zu dienen.

413. Man pflegt nun gewöhnlich als theoretische Einheit diejenige Wärmemenge anzunehmen, welche nothwendig ist, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen. Diese Einheit der Wärmemenge wird Calorie genannt. Für viele Zwecke und namentlich in der Thermochemie ist es bequem, noch eine grössere Einheit verfügbar zu haben; man benutzt dazu diejenige tausendmal grössere Wärmemenge, welche 1000 Gewthle. Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen im Stande ist, und nennt diese Wärmemenge eine grosse Calorie. Abgekürzt bezeichnen wir die gewöhnliche (kleine) Calorie mit cal., die 1000mal grössere mit Cal. Die Zahlenangaben im Folgenden werden gewöhnlich in grossen Calorien ausgedrückt sein, wo nichts Anderes besonders bemerkt ist.

414. Nun lassen sich aber in der Praxis die Versuche selten so einrichten, dass die zu messende Wärmemenge an Wasser von 0^0 abgegeben wird, und dass die Erwärmung auf einen Grad beschränkt bleibt. In den meisten Fällen wird diese Wärme von Wasser bei anderen Temperaturen, sehr häufig auch von anderen Stoffen, z. B. von Salzlösungen, aufgenommen. Die Grösse der aufgenommenen Wassermenge kann in solchem Falle nur dann gemessen und in der theoretischen Einheit ausgedrückt werden, wenn die Wärmecapacität der betreffenden Körper bekannt ist. Die Wärmecapacität eines Körpers bei der Temperatur t ist diejenige Wärmemenge, welche der Körper aufnehmen muss, um sich von t Grad auf $t + 1$ Grad zu erwärmen, ausgedrückt in Calorien.

Die Wärmecapacität der meisten Körper ist, wie schon erwähnt, mit der Temperatur veränderlich. Die Aenderung erfolgt jedoch stetig und in der Regel so langsam, dass sie nur für grössere Temperaturintervalle deutlich erkannt und gemessen werden kann, während sie von Grad zu Grad kaum bemerklich ist. Da nun die Temperaturerhöhung bei calorimetrischen Messungen stets auf wenige Grade beschränkt bleibt, so genügt es, die aufgenommene Wärmemenge der Temperaturzunahme proportional zu setzen und statt der wahren die mittlere Wärmecapacität für das betreffende Temperaturintervall zu nehmen. Die aufgenommene Wärmemenge ist dann gleich dem Product aus der Temperaturzunahme in die mittlere Wärmecapacität des Körpers, der als Calorimeter dient.

Für das Wasser hat man feststellen können, dass dessen Wärmecapacität von 0^0 bis 100^0 um etwa 2 bis 3 Proc. grösser wird. Aber wo das Wasser als calorimetrische Substanz dient, bewegt sich seine Temperatur immer nur um wenige Grade zwischen 0^0 und höchstens 30^0. In diesem Intervall ist die Aenderung der Wärmecapacität so gering, dass man noch nicht einmal den Sinn derselben mit Sicherheit erkannt hat. Während man früher allgemein angenommen hatte, dass dieselbe stetig zunehme, haben es neuere Versuche wahrscheinlich gemacht, dass sie

kleiner werde bis zu einem Minimum, welches noch unterhalb
Diese Unsicherheit ist sehr zu bedauern, da sie die theoretische
der Wärmeeinheit völlig illusorisch macht. So lange aber die
it besteht, ist es jedenfalls erlaubt, die **mittlere Wärme-**
t **der Gewichtseinheit des Wassers zwischen 0° und**
h **einer Calorie** zu setzen. In dieser Einheit sind in der
meisten calorimetrischen Angaben ausgedrückt. Bei einzelnen
ungen hat jedoch auch die mittlere Wärmecapacität des Was-
hen 0° und 100° als Einheit der Wärmemenge gedient. Diese
t um etwa 1 Proc. grösser als die vorher erwähnte.
Wärmecapacität einer Wassermasse von q Gewichtseinheiten ist
gleich q, und die Wärmemenge, welche diese Wassermasse auf-
n hat, wenn sie sich von der Anfangstemperatur t_a bis zur End-
ur t_e (die beide zwischen 0° und 30° liegen sollen) erwärmt hat,
h $q\,(t_e - t_a)$. — Um die Wärmecapacität eines anderen Körpers
wichte p angeben zu können, muss dessen **specifische Wärme**
sein. **Specifische Wärme** eines Körpers bei der Tempe-
nennt man eine Zahl, welche angiebt, wie viel mal mehr Wärme
per zur Erwärmung um einen Grad (von t^0 auf $t + 1^0$) braucht,
Wassermasse von demselben Gewicht bei 0° (oder zwischen 0°
0°; vergl. oben). Wird die specifische Wärme mit c bezeichnet, so
nach die Wärmecapacität des Körpers vom Gewichte q gleich
— Ein Calorimeter besteht selten aus einem einzigen Stoffe; es
. B. häufig gebildet von Wasser oder von Salzlösungen, welche in
Gefässe von Glas oder Platin enthalten sind. Diese Gefässe, ferner
nometer, Rührvorrichtungen etc., werden mit erwärmt; ihre Wärme-
ität muss daher mit in Rechnung gezogen werden, und die Wärme-
ität des ganzen Calorimeters setzt sich aus der Summe der Wärme-
itäten seiner Theile zusammen. Sind p, p_1, p_2 etc. die Gewichte dieser
le, und c, c_1, c_2 etc. die specifischen Wärmen derselben, so ist die ge-
nte Wärmecapacität des Calorimeters gleich $pc + p_1c_1 + p_2c_2 +$ etc.
e Summe wird der **Wasserwerth** des Calorimeters genannt, weil
angiebt, wie viel Wasser durch die von dem Calorimeter aufgenommene
rmemenge dieselbe Temperaturerhöhung erfahren würde.

Die Betrachtung der specifischen Wärme verschiedener Stoffe ist
st eine Aufgabe der Thermochemie, auf die noch zurückzukommen
wird (§§. 440 ff.). — Die specifische Wärme ist mit der Temperatur
änderlich, wie schon für die Wärmecapacität gesagt wurde. In den
gen Grenzen jedoch, die bei calorimetrischen Messungen [illegible]
rden, genügt es wieder, einen constanten Mitt[illegible]
der Temperaturzunahme multiplicirt w[illegible]
Theile eines Calorimeters das Gew[illegible]
rme behandelt, so wird die gesucht[illegible]
genommen hat, wenn seine Tem[illegible]
[illegible]

dieses Buches nachgesehen werden. Hier ist aber noch darauf hinzuweisen, dass solche Messungen stets mit grossen technischen Schwierigkeiten zu kämpfen haben, welche bisher nicht gestatteten, die Genauigkeit derselben sehr weit zu treiben. Neben den Schwierigkeiten genauer Temperaturbestimmung kommt hauptsächlich der Umstand in Betracht, dass wir keine für Wärme undurchdringlichen Stoffe kennen. Die dem Calorimeter zugeführte Wärme strömt daher stets durch Leitung oder Strahlung auf andere benachbarte Körper über, sobald dieselben nicht gleiche Temperatur haben, und entziehen sich dadurch der Beobachtung. Die Genauigkeit der Messung hängt wesentlich davon ab, dass man diesen Wärmeverlust so klein als möglich macht und denselben so genau als möglich bei Berechnung der Resultate berücksichtigt. Wie dies geschehen kann, ist gleichfalls in der physikalischen Abtheilung näher zu erörtern. Es genügt hier anzugeben, dass in Folge der verschiedenartigen Schwierigkeiten selten Wärmequantitäten genauer gemessen werden können, als bis auf einige Tausendstel ihres Werthes. Die Wärmemengen, mit welchen sich die Thermochemie beschäftigt, betragen aber häufig Zehn- und Hunderttausende gewöhnlicher (kleiner) Calorien; sie sind dann also nicht mehr auf einzelne Calorien genau anzugeben. Aus diesem Grunde ist es zweckmässiger, die grosse Calorie (§. 413) als Einheit zu benutzen. Die genauen Ziffern werden dadurch zu Decimalen, die weggelassen werden können.

Die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von 1 g Wasserstoff entwickelt wird, gehört zu den am genauesten bekannten; sie beträgt nach den zuverlässigsten Versuchen 34178 gewöhnliche Calorien (d. h. sie würde hinreichen, 34178 g Wasser um einen Grad zu erwärmen). Diese Zahl ist jedoch das Mittel aus drei Einzelbestimmungen, die unter einander bis zu 118 Calorien von einander abweichen, und noch grössere Differenzen zeigen sich gegen die Resultate anderer Beobachter. Der wahre Werth kann daher wohl mindestens 50 Calorien grösser oder kleiner sein als jener Mittelwerth. Die letzte Ziffer des Mittelwerthes hat keine, die vorletzte nur geringe Bedeutung mehr; man könnte statt desselben mit gleichem Rechte 34 180 oder 34 200 setzen, wofür aber mit grossen Calorien bequemer 34,18 oder 34,2 geschrieben wird. — Die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von zwei Atomgewichten Phosphor zu P_2O_5 sich entwickelt, beträgt im Mittel mehrerer Beobachtungen etwa 366 800 gewöhnliche Calorien; die Versuchsergebnisse der einzelnen Beobachter weichen aber bis zu 3000 Calorien von einander ab. Derselbe Wärmewerth kann daher mit grossen Calorien bequemer und zugleich correcter gleich 366,8 oder rund 367 Cal. gesetzt werden.

Da für sehr viele Wärmewerthe der Thermochemie ähnliche Verhältnisse bestehen, so ist ersichtlich, dass durch Benutzung der grossen Calorie als Wärmeeinheit die Zahlenangaben beträchtlich vereinfacht werden können, wenn man immer nur so viel Decimalstellen schreibt als der Genauigkeit des Zahlenwerthes entspricht. Schon um den trügerischen Schein grösserer Genauigkeit zu vermeiden, sollte stets dieses Verfahren eingehalten werden.

416. Die Messbarkeit der Wärme als Quantität ruht nach den angedeuteten Principien auf gewissen Voraussetzungen, deren Zulässigkeit

sich aus den herrschenden Ansichten über das Wesen der Wärme ergiebt. Diese Ansichten bilden überhaupt die Grundlage aller theoretischen Betrachtungen der Thermochemie; sie lassen die Bedeutung der Wärme, welche bei chemischen Vorgängen auftritt, erkennen.

Wir messen die Wärme in ganz ähnlicher Weise, wie wir einen Stoff, etwa eine Flüssigkeit, messen. Das Calorimeter entspricht dem Messgefäss, die Wärmecapacität dessen Querschnitt und die Temperatur der Höhe, bis zu welcher sich das Gefäss mit Flüssigkeit anfüllt. Wir machen auch in beiden Fällen ganz entsprechende Voraussetzungen: erstens, dass das Calorimeter (das Messgefäss) stets dieselbe Quantität Wärme (Flüssigkeit) aufgenommen habe, wenn die Temperatur (das Flüssigkeitsniveau) um gleichviel erhöht ist; und zweitens, dass beim Ueberströmen in das Calorimeter (das Messgefäss) die Quantität der Wärme (der Flüssigkeit) sich nicht ändere (von Verlusten durch Leitung oder Strahlung abgesehen). Die Beobachtung hat stets diese Voraussetzungen gerechtfertigt. Man hat auch die Wärme lange Zeit wirklich als einen Stoff ohne Gewicht angesehen. Man wusste zwar, dass die Wärme nicht immer als solche wahrnehmbar bleibt, wenn sie von einem Körper auf den anderen überströmt. Wir erkennen die Aufnahme von Wärme durch einen Körper unmittelbar nur an der eintretenden Temperaturerhöhung. Wenn aber z. B. Eis von 0° oder Wasser von 100° Wärme aufnehmen, so bleibt deren Temperatur constant, während das Eis schmilzt oder das Wasser verdampft. Man erklärte diese Erscheinungen durch die Annahme, dass der Wärmestoff mit den anderen Stoffen, welche ihn aufgenommen, in chemische Verbindung getreten sei, und dass in Folge davon diese Stoffe sowohl, als auch die Wärme ihre Eigenschaften verändert hätten. Diese Auffassung wurde durch die Thatsache bestärkt, dass die scheinbar verschwundene Wärme wieder zum Vorschein kommt, wenn das Wasser wieder zu Eis, der Wasserdampf wieder zu flüssigem Wasser wird. Die Wärme, welche auf solche Weise vorübergehend für die Wahrnehmung durch das Thermometer verschwunden ist, nannte man *latente Wärme*. Dieser Ausdruck wird noch heute vielfach benutzt, um dieselbe Erscheinung zu bezeichnen.

417. Weitere Erfahrungen haben nun aber gelehrt, dass Wärme verschwinden oder zum Vorschein kommen kann bei mechanischen Vorgängen, wo Zustandsänderungen der betheiligten Körper zur Erklärung nicht herangezogen werden können. Schlagend wurde dies z. B. durch einen Versuch von H. *Davy* nachgewiesen, welcher zwei Stücke Eis sich an einander reiben liess vermittelst eines Uhrwerkes in einem Raume, der auf Null Grad abgekühlt und vor Wärmestrahlung geschützt war. *Die Eisstücke schmolzen dadurch.* Wir wissen aber, dass das Eis Wärme aufnimmt, wenn es schmilzt. Diese Wärme muss daher während des Vorganges erzeugt worden sein. — Solche Thatsachen beweisen, dass die Wärme *kein Stoff* sein kann, da die Quantität der Stoffe unveränderlich ist. An eben diesen Thatsachen wurde aber auch erkannt, was die Wärme wirklich sei.

Man hat sich überzeugt, dass Wärme entsteht bei *allen* mechanischen Vorgängen, die mit *Reibung* verbunden sind. Die Reibung beeinflusst aber die mechanischen Vorgänge selbst; jeder bewegte Körper, jede

Maschine kommt, sich selbst überlassen, allmälig zur Ruhe, wenn Reibung stattfindet. Die Bewegung dauert um so länger, je geringer die Reibung ist; daraus darf man schliessen, dass sie ganz ohne Reibung mit unveränderter Geschwindigkeit andauern würde. — Um ferner einen ruhenden Körper in Bewegung zu setzen, muss Arbeit aufgewendet werden, und der Arbeitsaufwand muss andauern, so lange die Bewegung trotz der Reibung gleichmässig unterhalten werden soll; dagegen würde dauernder Aufwand von Arbeit ohne Reibung die Geschwindigkeit der Bewegung fortwährend vergrössern. Aus alledem folgt, dass die Reibung, welche immer Wärme erzeugt, gleichzeitig immer eine gewisse Menge mechanischer Arbeit consumirt, welche ohne die Reibung andere Wirkungen hervorbringen könnte.

418. Arbeit nennen wir die Ueberwindung irgend eines Widerstandes. Die Grösse der Arbeit ist proportional der Stärke des überwundenen Widerstandes und der Wegstrecke, über welche der Widerstand zurückgeschoben worden ist. Die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, ist von gewissen Eigenschaften der uns umgebenden Körper und von der relativen Lage derselben gegen einander bedingt. Man nennt diese Fähigkeit die Energie der Körper. Bei rein mechanischen Vorgängen kann man zweierlei Formen der Energie unterscheiden. Erstens die Energie der Lage oder potentielle Energie. Energie dieser Form besitzt z. B. ein schwerer Körper in Folge der Anziehung der Erde, so lange er noch fallen kann, oder eine gespannte Feder in Folge der Elasticität, welche die Deformation aufzuheben strebt. Zweitens Energie der Bewegung oder kinetische Energie (auch actuelle Energie oder lebendige Kraft genannt). Solche Energie enthält jeder bewegte Körper in Folge seiner Geschwindigkeit und seiner Masse.

Man erkennt an den angeführten Beispielen, dass die Energie, die ein Körper besitzt, begrenzt ist. Die Fähigkeit Arbeit zu leisten wird erschöpft durch die Leistung der Arbeit. Ein schwerer Körper am Boden, eine elastische Feder, die nicht mehr gespannt ist, ein Körper, der seine Geschwindigkeit durch Arbeitsleistung (z. B. durch Hebung seines eigenen Gewichtes entgegen der Schwere) eingebüsst hat, besitzen keine Energie mehr, oder wenigstens keine mehr in der Form wie vorher.

Die Mechanik lehrt nun die genannten Formen der Energie, welche man beide als mechanische Energie bezeichnet, zu messen. Gewöhnlich misst man die Quantität der mechanischen Energie durch die Arbeit, welche dieselbe gegen die Schwerkraft leisten kann. Die Einheit der Energie ist diejenige, welche hinreicht, eine Gewichtseinheit um eine Längeneinheit zu heben. Dient das Kilogramm als Gewichtseinheit und das Meter als Längeneinheit, so wird die Einheit der mechanischen Energie Kilogrammmeter genannt.

Die Mechanik lehrt ferner, dass durch rein mechanische Vorgänge (bei welchen nur die gegenseitige Lage und die Geschwindigkeit der betheiligten Körper, nicht aber deren Zustand geändert wird), Energie weder erzeugt noch vernichtet werden kann. Es kann wohl ein Theil der betrachteten Körper Energie verlieren, aber nur indem andere ebenso viel, vielleicht in anderer Form, wieder gewinnen, so dass die

gesammte mechanische Energie des Systems constant bleibt. Ein schwerer Körper, der fallend sich dem Boden nähert, verliert an potentieller Energie; derselbe kann aber durch geeignete Vorrichtungen gleichzeitig einen anderen schweren Körper heben, wodurch der letztere an potentieller Energie gewinnt, oder, wenn der schwere Körper frei fällt, erlangt er selbst kinetische Energie, welche den Ausfall an potentieller Energie deckt.

Bei rein mechanischen Vorgängen, für welche das Gesagte gilt, muss man sich auch jede Reibung ausgeschlossen denken. Wo aber Reibung stattfindet, wird stets Bewegung vernichtet oder Arbeit verbraucht, wie wir gesehen haben. Der Vorrath des Systems an mechanischer Energie vermindert sich, und dafür tritt Wärme auf.

Man hat sich nun nicht damit begnügt, diese Thatsache zu constatiren; man hat vielmehr den Zusammenhang auch quantitativ verfolgt. Durch eine grosse Reihe sorgfältiger Versuche hat man bewiesen, dass die Quantität der erzeugten Wärme proportional ist der verbrauchten Energie. Verschiedenartige Körper, z. B. Wasser, Quecksilber, Wallrathöl, Gusseisen, Messing etc., wurden in geeigneten Apparaten so bewegt, dass beträchtliche Reibung stattfand. Dabei wurde gemessen einerseits die Arbeitsmenge, welche pro Minute aufgewendet werden musste, um die Bewegung gleichmässig zu unterhalten, andererseits die Wärmemenge, welche pro Minute erzeugt wurde, wobei die Theile des Apparates, die sich bei dem Versuche erwärmten, zugleich als Calorimeter dienten. Es zeigte sich, dass das Verhältniss der beiden Quantitäten stets gleich gross war, so nahe als die Genauigkeit der Versuche nur erwarten liess. Im Mittel wurde immer an Wärme eine gewöhnliche Calorie erzeugt, während Arbeit im Betrage von 424 kgm verbraucht wurde.

419. Nachdem diese quantitative Beziehung festgestellt war, konnte man kaum mehr zweifeln, dass das Verschwinden von mechanischer Energie und das gleichzeitige Auftreten von Wärme in ursächlichem Zusammenhange stehe. Diese Ansicht fand aber noch eine gewichtige Bestätigung durch den Nachweis, dass auch in dem umgekehrten Falle, wenn Wärme verschwindet und mechanische Energie erzeugt wird, dasselbe quantitative Verhältniss besteht. Mechanische Energie kann erzeugt werden, indem ein Körper sich ausdehnt und dabei eine widerstehende Kraft, etwa das Gewicht eines schweren Körpers oder den Druck einer gespannten Feder, überwindet. Denken wir uns z. B. in einem aufrechtstehenden Cylinder, der oben mit einem schweren, beweglichen, dicht schliessenden Stempel verschlossen ist, Luft oder Wasser hoch erhitzt, so wird der Stempel in die Höhe geschoben, sobald die Spannung der Luft oder des Wassers gross genug geworden ist. Der Stempel gewinnt dadurch potentielle Energie. Es verschwindet auch Wärme; denn man kann wahrnehmen, dass die Temperatur der Luft oder des Wassers während des Vorganges sinkt, wenn nicht weiter Wärme zugeführt wird. Allein auch der physikalische Zustand des betreffenden Körpers ändert sich, und man weiss daher nicht, wie viel von der verschwundenen Wärme etwa bei dieser Zustandsänderung latent geworden und wie viel zu der erzeugten mechanischen Energie in Beziehung steht. Um diese Schwierig-

keit zu umgehen, benutzt man einen Kunstgriff, der in der Wärmelehre, und speciell auch in der Thermochemie, häufig gute Dienste leistet. Man lässt den betreffenden Körper einen sogenannten Kreisprocess durchlaufen, d. h. eine Reihe auf einander folgender Zustandsänderungen, durch welche schliesslich wieder der ursprüngliche Zustand des Systems hergestellt wird. Man darf annehmen, dass danach das System nicht mehr latente Wärme enthalte als vor dem Kreisprocess.

Für den Zweck unserer augenblicklichen Betrachtung muss nun der Kreisprocess so eingerichtet sein, dass durch denselben im Ganzen mechanische Energie erzeugt worden ist. Wollte man die Luft oder den Wasserdampf bei derselben Temperatur wieder zusammendrücken, bei welcher die Ausdehnung stattgefunden, so müsste man das Gewicht des beweglichen Stempels vergrössern; es würde dann aber bei dem Herabsinken desselben mehr mechanische Energie verschwinden als vorher erzeugt wurde. Vermindert man dagegen zunächst das Gewicht des Stempels, so findet weitere Ausdehnung statt und mehr Energie wird erzeugt. Entzieht man darauf dem betreffenden Körper Wärme, um seine Temperatur hinlänglich zu erniedrigen, so kann der Stempel trotz seines kleineren Gewichtes Compression bis zu dem ursprünglichen Volum bewirken, während ein Theil des gehobenen Gewichtes auf grösserer Höhe bleibt, den Zuwachs an mechanischer Energie enthaltend. Schliesslich hat man noch zur Vollendung des Kreisprocesses die Anfangstemperatur wieder herzustellen. — Durch einen solchen Kreisprocess wird thatsächlich in manchen Dampfmaschinen mechanische Energie erzeugt, und an einer derartigen Dampfmaschine hat man auch das Verhältniss gemessen zwischen der erzeugten Energie und der verschwundenen Wärmemenge. Diese Wärmemenge kann man freilich nur erfahren, indem man sämmtliche Wärme misst, die in den verschiedenen Phasen des Kreisprocesses zugeführt und entzogen wird. Die Schwierigkeit solcher Messungen an einer grossen Dampfmaschine ist nicht unbeträchtlich. Das Resultat der Versuche konnte aber doch genau genug gemacht werden, um zu beweisen, dass je eine gewöhnliche Calorie an Wärme verschwindet, während etwa 424 kgm mechanische Energie erzeugt werden, d. h. gerade so viel Wärme, als wieder zum Vorschein käme, wenn die erzeugte Energie zur Ueberwindung von Reibungswiderständen verbraucht würde.

Bezüglich der Luft kommt man zu demselben Resultat noch in anderer Weise. Beobachtet man die Temperaturerniedrigung, welche atmosphärische Luft oder auch andere schwer comprimirbare Gase erleiden, während sie sich unter Ueberwindung eines äusseren Druckes ausdehnen, so erkennt man, dass dieselbe für gleiche Volumzunahme um so kleiner wird, je kleiner der überwundene Druck ist. Wenn die Ausdehnung erfolgt, ohne dass ein Widerstand zu überwinden, d. h. ohne dass mechanische Arbeit zu leisten ist, so wird auch keine merkliche Temperaturänderung beobachtet. So z. B. wenn ein comprimirtes Gas sich in einem luftleeren Raume ausbreitet. Man darf daraus schliessen, dass zur Aenderung des Volums der Gase an sich keine latente Wärme verbraucht wird. Die Wärme, welche bei der Ausdehnung unter Druck verschwindet oder welche bei der Compression zum Vorschein kommt, kann also unmittelbar mit der aufgewendeten mechanischen Energie verglichen werden. — Ein Gas kann nun in sehr regelmässiger Weise abwechselnd ausgedehnt

und comprimirt werden, indem man eine Schallwelle hindurchlaufen lässt; und die Physik lehrt, wie man mit grosser Genauigkeit aus der Geschwindigkeit des Schalles das gesuchte Verhältniss der verbrauchten mechanischen Energie zur erzeugten Wärme bei der Compression oder das umgekehrte Verhältniss bei der Ausdehnung berechnen kann, wenn nur die specifische Wärme des betreffenden Gases bekannt ist (§. 443). Dieses Verhältniss ergiebt sich dabei ebenso gross wie auf anderem Wege. Eine gewöhnliche Calorie (welche ein Kilogramm Wasser um einen Grad zu erwärmen vermag) entspricht einer Energiemenge von 424 kgm.

Nach diesen Thatsachen muss man allgemein anerkennen, dass Wärme und mechanische Energie (Arbeit) äquivalent sind. Wo immer die eine verschwindet, tritt eine entsprechende Menge der anderen auf, sobald nicht anderweitige bleibende Zustandsänderungen in Betracht kommen. Die Zahl 424, welche das Verhältniss der erzeugten Energie zur verschwundenen Wärme angiebt, heisst das mechanische Aequivalent der Wärme. Die reciproke Zahl $^1/_{424}$, welche die Wärmemenge angiebt, die durch eine Einheit mechanischer Energie erzeugt werden kann, wird das calorische Aequivalent der Arbeit genannt. Man bezeichnet die letztere Zahl gewöhnlich mit dem Buchstaben A.

420. Dieselben Thatsachen lassen sich aber noch in anderer Weise aussprechen und zugleich beträchtlich verallgemeinern. Eine Wärmequantität, über die wir verfügen können, setzt uns in den Stand, vermittelst einer Dampfmaschine oder eines ähnlichen Apparates eine entsprechende Menge Arbeit zu leisten. Die Wärme kann daher als eine Form der Energie bezeichnet werden (§. 418). Ein warmer Körper besitzt Energie in demselben Sinne, wie ein bewegter Körper, oder wie ein schwerer Körper, der noch fallen kann. Man kann sich auch die Wärme in derselben Weise gemessen denken, wie die mechanische Energie, durch die Arbeit nämlich, welche daraus erzeugt werden kann. Zu diesem Zwecke ist einfach die in Calorien ausgedrückte Wärmemenge mit dem mechanischen Aequivalent der Wärme zu multipliciren.

Die gesammte Energiemenge, die ein System von Körpern in einer der drei Formen, als potentielle und als kinetische Energie und als Wärme, enthält, kann danach zu einer Summe vereinigt werden. Diese Summe bleibt nach den dargelegten Erfahrungen ungeändert, wenn in dem System durch rein mechanische Vorgänge, durch Reibung oder durch Kreisprocesse eine Energieform in die andere umgewandelt wird. Dieselbe Summe kann jedoch wohl zu- oder abnehmen, wenn die Körper des Systems Aenderungen ihres Zustandes erleiden. Während eines Kreisprocesses, der solche Aenderungen einschliesst, wird nicht nur mechanische Energie in Wärme verwandelt und umgekehrt, sondern es wird auch Energie dieser Formen in einzelnen Phasen des Processes erzeugt, in anderen ohne Ersatz verbraucht. Erst am Ende des Kreisprocesses ist die Summe der Energie in den betrachteten Formen wieder so gross als am Anfang, weil die veränderlichen Stoffe im Ganzen ebenso viel Energie (in Gestalt latenter Wärme) aufgenommen als abgegeben haben.

Dieses Resultat ist allerdings nur für den Kreisprocess der Dampfmaschine durch genauere Messungen bewiesen. Allein wenn man aus

irgend welchen Zustandsänderungen einen Kreisprocess zusammensetzen könnte, während dessen die veränderlichen Stoffe nicht gleich grosse Energiemengen aufnehmen und abgeben würden, so hiesse das, eine Maschine schaffen, welche ohne jeglichen Verbrauch, durch Wiederholung jenes Kreisprocesses, beliebige Quantitäten Energie liefern, d. h. beliebig lange Arbeit leisten könnte. Eine solche Maschine (die Perpetuum mobile genannt wird) hat sich bis jetzt trotz aller Versuche nicht construiren lassen. Man schliesst daraus, dass ein Kreisprocess, welcher Energie schafft oder vernichtet, unmöglich ist. Und weiter schliesst man, dass Energie überhaupt nicht erschaffen oder vernichtet werden könne. Wenn nämlich Energie in einer der drei bisher betrachteten Formen auftritt oder verschwindet, sei es in den Phasen eines Kreisprocesses, sei es bei irgend einem einzelnen Vorgange, so sehen wir immer gleichzeitig den Zustand (die chemische Zusammensetzung oder die Constitution, den Aggregatzustand, die Dichte, die Cohäsion etc.) eines der betheiligten Körper sich ändern. Man kann sich daher vorstellen, dass durch diese Zustandsänderung Energie in einer der bisher betrachteten Formen verschwindet oder zum Vorschein kommt, welche nach der Aenderung in dem betreffenden Körper aufgespeichert ist oder vorher darin aufgespeichert war, in unbekannter Form.

Nach jedem Kreisprocesse, d. h. so oft der Körper wieder nach beliebigen Veränderungen in seinen Anfangszustand zurückgekehrt ist, hat derselbe ebenso viel Energie nach aussen abgegeben als eingenommen. Daher muss man annehmen, dass er in demselben Zustande auch immer gleich viel Energie (von unbekannter Form) enthalte, in jedem anderen Zustande aber eine andere Quantität, um so viel mehr oder weniger, als ihm während der betreffenden Zustandsänderung entzogen oder zugeführt worden.

Bei jedem natürlichen Vorgange wird nach dieser Auffassung Energie aus einer Form in die andere verwandelt, wie bei rein mechanischen Vorgängen, ohne dass im Ganzen die Quantität der Energie sich ändert, wenn nur alle Formen der Energie berücksichtigt werden, welche in dem System vorhanden sind.

Man kann diese Lehre als eine Hypothese betrachten, welche uns bei der Forschung leiten darf und welche an ihren Consequenzen durch das Experiment zu prüfen ist. Aber bis heute sind alle Folgerungen, die man daraus hat ziehen können, durch die Erfahrung bestätigt worden, auf den verschiedensten Gebieten der Physik und nicht am wenigsten in der Thermochemie. Ihre Glaubwürdigkeit, welche durch eine täglich wachsende Zahl zustimmender Erfahrungen immer noch gesteigert wird, hat die Lehre zu einem Grundprincip der Naturwissenschaften erhoben, welches alle Gebiete derselben umfasst und selbst auf neuen Gebieten gesetzmässige Beziehungen der wirksamen Kräfte zu entdecken befähigt. Jene Lehre muss daher als eine der grössten Errungenschaften der theoretischen Naturforschung betrachtet werden. Sie wird das „Princip von der Erhaltung der Energie“ benannt.

421. Die Anerkennung des Princips der Erhaltung der Energie ruht, wie gesagt, vorwiegend auf der Erfahrung, die bisher noch keinen Widerspruch dagegen erkennen liess. Man kann das Princip aber auch

aus der Voraussetzung ableiten, dass alle natürlichen Vorgänge ihrem Wesen nach mechanische seien, und dass die Kräfte, welche die unendlich kleinen Atome und Molecüle bewegen, denselben Gesetzen gehorchen, die von der Mechanik für die Bewegungen endlicher Massen aufgestellt worden sind.

Man kann sich ferner mit Hülfe der atomistischen Hypothese über die Formen der Energie, welche bei chemischen Processen in Betracht kommen, leicht verständliche Vorstellungen bilden. Wir denken uns, dass die Atome und Molecüle Kräfte auf einander ausüben, welche den physikalischen Zustand und die chemischen Eigenschaften der Stoffe bedingen. Bei jeder Aenderung des physikalischen Zustandes, der chemischen Zusammensetzung oder der Constitution muss Arbeit gegen diese Kräfte geleistet werden, wenn sich dieselben der Aenderung widersetzen. Wenn umgekehrt die Aenderung im Sinne der Kräfte vor sich geht, so können diese dabei selbst Arbeit leisten. Jeder Stoff oder jedes System von Stoffen, in welchem jene Kräfte Zustandsänderungen hervorzurufen streben, besitzt daher Energie in einer Form, die mit der potentiellen mechanischen Energie verglichen werden kann, da sie von der relativen Lage und der Anordnung der Atome und Molecüle bedingt ist. Wir können dieselbe kurz als chemische Energie bezeichnen, wobei aber zu bemerken, dass unter den wirksamen Kräften auch diejenigen inbegriffen sind, welche zwischen den Molecülen thätig sind.

Die Verminderung der chemischen Energie durch einen chemischen Vorgang, welcher Wärme entwickelt, hat man sich in ähnlicher Weise vorzustellen, wie die Verminderung der potentiellen Energie bei mechanischen Vorgängen. Dieselbe wird durch einen Zuwachs an kinetischer Energie ausgeglichen. Die Atome und Molecüle werden, während sie ihre gegenseitige Lage unter dem Einfluss der chemischen Kräfte ändern, in Bewegung gesetzt, oder ihre Geschwindigkeit, die sie etwa schon besassen, wird vergrössert. Da aber die Form der Energie, welche durch chemische Processe erzeugt wird, in der Regel Wärme ist, so werden wir zu der Ansicht geführt, dass die Wärme nichts anderes sei als kinetische Energie der Atome und Molecüle.

Diese Ansicht von dem Wesen der Wärme stimmt überraschend mit allen Eigenschaften der Wärme überein. Es mag hier zum Beweise nur darauf hingedeutet sein, wie die Fortpflanzung der Wärme durch Strahlung dafür spricht. In der Strahlung hat man mit grösster Sicherheit eine Wellenbewegung erkannt, welche von dem strahlenden warmen Körper erregt wird. Man kann daher nicht anders annehmen, als dass die Theilchen des strahlenden Körpers selbst sich in vibrirender Bewegung befinden, welche die Schwingungen in dem umgebenden Mittel, das die Strahlung weiterträgt, erzeugt.

Die Vorstellung ist in der That zur herrschenden geworden, dass die kleinsten Theilchen eines jeden warmen Körpers in dauernder Bewegung seien. Man denkt sich diese Bewegung als eine möglichst unregelmässige, deren Richtung und Geschwindigkeit von Atom zu Atom und bei demselben Atom zeitlich in rascher Folge wechselt. Dadurch wird erklärlich, dass wir an endlichen Massen, die eine sehr grosse Anzahl von Atomen enthalten, nichts von der Bewegung wahrnehmen. — Die Wärmebewegung muss verschieden angenommen werden,

je nach dem Aggregatzustande. In festen, namentlich in krystallisirten Körpern erscheint die relative Lage und Entfernung der Theilchen unveränderlich. Es sind also nur Schwingungen der Atome in den Molecülen und der Molecüle um feste Gleichgewichtslagen denkbar. In tropfbaren Flüssigkeiten erscheinen die Theilchen gegen einander beweglich, aber nur bei gleichbleibender mittlerer Entfernung, da das Gesammtvolum constant bleibt. Zu den Schwingungen können daher noch rollende und wälzende Bewegungen hinzukommen, welche die Molecüle durch einander mischen, aber nicht weiter von einander entfernen, als die Wirksamkeit der Molecularkräfte reicht. Im Gaszustande wird auch diese Entfernung überschritten. Die Molecüle erscheinen nicht mehr durch die Molecularkräfte in ihren Bewegungen wesentlich gehemmt; sie breiten sich in jedem Raume, der ihnen dargeboten, gleichmässig aus. Die Bewegung der Gasmolecüle muss daher eine geradlinig fortschreitende sein, deren Richtung und Geschwindigkeit nur durch gelegentliche Zusammenstösse abgeändert wird. — Die Lebhaftigkeit der Wärmebewegungen jeder Art in jedem Aggregatzustande muss man sich mit der Temperatur zunehmend denken, da die höhere Temperatur eine grössere Wärmemenge in dem betreffenden Körper anzeigt. Zum Stillstande könnte die Wärmebewegung nur gebracht werden, wenn es möglich wäre, einem Körper alle Wärme zu entziehen. Dann wäre der absolute Nullpunkt der Temperatur erreicht (vergl. §. 409).

Nach diesen Vorstellungen lässt sich ein chemischer Process, welcher Wärme entwickelt, mit dem Vorgange etwa vergleichen, den man beobachtet, wenn eine gespannte Feder losgelassen wird. Während sich die Feder ihrer normalen Gleichgewichtslage nähert, verliert sie von der potentiellen Energie, die in Folge der Spannung vorhanden war. Als Aequivalent dafür tritt kinetische Energie auf; die Feder wird in Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage versetzt. In derselben Weise verwandelt sich die chemische Energie, welche bei einem chemischen Processe verschwindet, in kinetische Energie, welche als Wärme fühlbar wird, weil sie auf die einzelnen Atome und Molecüle vertheilt ist.

An dem Auftreten von Wärme erkennen wir, dass chemische Energie verschwunden, dass also die chemischen Kräfte[1]) Arbeit geleistet haben, während die Atome ihre Anordnung geändert haben, und folglich, dass die Aenderung in dem Sinne jener Kräfte vor sich gegangen ist. Wenn Wärme verschwindet, so muss umgekehrt chemische Energie erzeugt worden sein; die Anordnung der Atome hat sich gegen den Widerstand der chemischen Kräfte geändert. Dies ist möglich in Folge der Wärmebewegung. Durch seine Geschwindigkeit, die jeden Augenblick ihre Richtung wechselt, kann ein Atom von dem Orte sich entfernen, an welchen es durch die wirksamen Kräfte hingezogen wird, wie ein geworfener Stein von der Erdoberfläche; dabei ver-

---

[1]) Ob diese Kräfte „fernwirkende" seien, die von Atom zu Atom durch den leeren Raum hindurch ausgeübt werden, ob Druck- oder Stosskräfte, welche durch Bewegungen und Spannungen in der den Raum erfüllenden Materie erzeugt werden, wie man neuerdings häufig anzunehmen geneigt ist, kann für den Zweck der gegenwärtigen Betrachtungen unentschieden bleiben. Die Frage wird überhaupt wohl kaum auf dem Gebiete der Chemie zum Austrag kommen, und sollte vorläufig davon ferne gehalten werden.

mindert sich seine Geschwindigkeit, und wenn es nun durch andere Kräfte in neuer Lage festgehalten wird, so ist ein Theil seiner kinetischen Energie, d. h. Wärme in chemische Energie umgewandelt. Der Vorgang lässt sich an dem schon gebrauchten Beispiel verdeutlichen, wenn man sich die schwingende Feder plötzlich festgehalten denkt, während sie gerade aus ihrer normalen Gleichgewichtslage entfernt ist. Die kinetische Energie der Feder ist dann kleiner als in der Gleichgewichtslage; dagegen besitzt sie wieder potentielle Energie; sie bleibt beim Festhalten gespannt.

Die Quantität der Wärme, welche durch einen chemischen Vorgang erzeugt oder verbraucht wird, ist das Aequivalent für die Ab- oder Zunahme der chemischen Energie der reagirenden Stoffe während des Processes. Dieselbe bildet nach den entwickelten Vorstellungen ein Maass für die Grösse der sogenannten inneren oder chemischen Arbeit, d. h. für die Arbeit, welche während des Processes von den Verwandtschaftskräften (und den etwa betheiligten Molecularkräften) oder gegen dieselben geleistet worden ist. Jene Wärmequantität steht demnach in engster Beziehung zu der Grösse der Verwandtschaftskräfte, welche bei dem betreffenden Processe in Betracht kommen. Man hat dieselbe zuweilen unmittelbar als Maass für die Stärke der Verwandtschaft angesehen. Doch wäre dies nur zulässig, wenn man unter chemischer Verwandtschaft oder Affinität dasselbe verstände, was wir hier als innere oder chemische Energie bezeichnet haben. Manchmal findet man den Ausdruck „Affinität“ wirklich in diesem Sinne gebraucht. Besser und gebräuchlicher jedoch ist es, mit den Worten „Verwandtschaft“ oder „Affinität“ die Kräfte zu bezeichnen, welche die chemischen Erscheinungen verursachen. Die chemische Verwandtschaft in diesem Sinne steht zu der chemischen Energie in demselben Verhältniss, wie z. B. das Gewicht eines schweren Körpers zu der mechanischen Arbeit, welche der Körper vermöge seiner Schwere zu leisten im Stande ist. Diese Arbeit ist wohl dem Gewichte des Körpers proportional, sie hängt aber auch von der Höhe ab, welche derselbe durchfallen kann. Ebenso ist die durch chemische Processe entwickelte Wärme zweifellos von der Stärke der Affinitäten abhängig, welche den Process hervorrufen, aber ausserdem noch von der Aenderung in der gegenseitigen Lage der Atome. Wir haben bisher kein Mittel, beide Factoren zu trennen. Wir sind daher hinsichtlich der Beziehungen zwischen chemischer Affinität und Grösse der Wärmeentwickelung allein auf die Erfahrung angewiesen[1]). Was diese gelehrt hat, wird im folgenden Capitel (§. 484 ff.) zu erörtern sein.

Das Princip von der Erhaltung der Energie drängt dazu, solche theoretische Vorstellungen, wie sie im Vorangehenden skizzirt sind, auszuarbeiten, um die wichtigsten Folgerungen aus dem Princip zu verdeut-

---

[1]) Die Unsicherheit der Theorie wird vermehrt durch die Erwägung, dass möglicherweise ein Theil der Wärme, die bei chemischen Processen zum Vorschein kommt, schon vorher als kinetische Energie in dên reagirenden Stoffen enthalten war. Denn es ist wohl denkbar, dass bei gleicher Temperatur die kinetische Energie derselben Atome verschieden gross ist, je nach der Art, wie dieselben zu Molecülen verbunden sind. In diesem Falle muss aber durch die veränderte Anordnung allein schon die vorhandene Wärme vermehrt oder vermindert erscheinen, ganz abgesehen von der Arbeit der chemischen Kräfte (vergl. §§. 476, 509).

lichen und zu versinnlichen. Es mag aber nochmals hervorgehoben sein, dass das Princip ebensowenig wie die daraus gezogenen Folgerungen von solchen Hypothesen abhängig sind. Der grosse Vortheil, den uns das Princip von der Erhaltung der Energie gewähren kann, besteht gerade darin, dass dasselbe physikalische und chemische Vorgänge messend zu verfolgen gestattet, auch wenn uns die eigentliche Natur dieser Vorgänge gänzlich unbekannt bleibt, wenn nur bekannte und messbare Formen der Energie dabei auftreten.

422. Zur Ableitung aller für die Thermochemie wichtigen Folgerungen aus dem Princip von der Erhaltung der Energie gehen wir davon aus, dass jeder Körper eine durch seinen augenblicklichen Zustand bestimmte Quantität Energie enthalte. Dieser Energieinhalt kann theils aus Wärme, theils aus anderen Energieformen bestehen, deren Natur nicht näher bezeichnet zu werden braucht. Wir können nicht ermitteln, wie viel von einer Energieform ein Körper enthält, noch wie viel im Ganzen dessen Energieinhalt beträgt, da man dem Körper nicht alle Energie zu entziehen vermag. Alles was man über Energieinhalt eines Körpers aussagen kann, bezieht sich nur auf die Aenderungen desselben. — Der Energieinhalt eines Körpers ändert sich im Allgemeinen mit dessen Zustand, d. h. mit seinen physikalischen Eigenschaften, dem Aggregatzustande, der chemischen Zusammensetzung und Constitution etc. In demselben Zustande hat derselbe Körper stets denselben Energieinhalt; denn wenn der Körper nach einer Reihe beliebiger Zustandsänderungen wieder in seinen Anfangszustand zurückgekehrt ist, muss derselbe ebenso viel Energie nach aussen abgegeben als aufgenommen haben (§. 420).

Alles dies gilt auch von einem System mehrerer Körper, wie es bei chemischen Vorgängen gewöhnlich in Betracht kommt. Der Energieinhalt eines solchen Systems besteht aus der Summe der Energieinhalte der einzelnen Theile des Systems plus derjenigen Energiemengen, welche etwa durch die Beziehungen der Theile zu einander bedingt sind. Von mechanischen Beziehungen kann dabei in der Regel abgesehen werden; dieselben kommen bei chemischen Vorgängen nur selten in Betracht (vergl. §. 425). Aber von der chemischen Verwandtschaft der verschiedenartigen Stoffe rührt der wichtigste Theil der Energie eines Systems her.

Die chemische Energie gehört streng genommen keinem der einzelnen chemisch wirkenden Körper allein an; sie existirt nur, wenn dieselben gleichzeitig vorhanden sind. Jedoch drückt man sich der Kürze halber gewöhnlich so aus, als ob dieselbe zu dem Energieinhalte der einzelnen Körper gehörte. Man sagt z. B., der unverbundene Kohlenstoff besitze mehr Energie als der Kohlenstoff in dem Kohlenoxyd, da während der Verbrennung des Kohlenstoffs Wärme austritt. Man muss jedoch mit gleichem Rechte dasselbe von dem Sauerstoff sagen, welcher sich mit dem Kohlenstoff verbindet, und man kann nicht angeben, wie viel von der ausgetretenen Energie von dem Kohlenstoff und wie viel von dem Sauerstoff herstammt. Genau könnte man nur sagen, ein System, aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehend, besitze mehr Energie, wenn die beiden Elemente unverbunden sind, als wenn dieselben Kohlenoxyd bilden.

Der Energieinhalt eines Systems muss aus denselben Gründen wie der eines einzelnen Körpers stets gleich gross sein, wenn sich das System

nach beliebigen Veränderungen wieder in demselben Zustande befindet, d. h. wenn alle seine Theile dieselbe chemische Zusammensetzung und Constitution und dieselben physikalischen Eigenschaften (Dichte, Krystallform, Aggregatzustand etc.) angenommen haben.

423. Die Aenderung des Energieinhaltes eines Körpers oder Systems von Körpern ist stets gleich gross für dieselbe Zustandsänderung. Dies folgt nothwendig daraus, dass der Energieinhalt in demselben Zustande immer gleich gross ist (§. 422). Beim Uebergang von einem bestimmten Anfangszustande zu einem bestimmten Endzustande muss immer dieselbe Energiemenge (in beliebiger Form) aufgenommen oder abgegeben worden sein. Man nennt diese Energiemenge die Energiedifferenz der betreffenden Zustandsänderung.

Von dem ausgesprochenen Satze wird bereits zur Messung von Wärmemengen Gebrauch gemacht (§. 410). Wir nehmen an, dass stets dieselbe Wärmemenge erforderlich sei, um eine gegebene Menge Wasser oder anderer Substanz um ein und dasselbe Temperaturintervall zu erwärmen, oder um eine gegebene Menge Eis zu schmelzen. Nachdem die Wärme als eine Form der Energie erkannt ist, wird diese Annahme durch das Princip der Erhaltung der Energie gerechtfertigt, mit der Einschränkung jedoch, dass nicht gleichzeitig Energie in anderer Form zugeführt oder entzogen werden darf.

Derselbe Satz wird noch vielfach in anderer Weise benutzt, z. B. um eine Wärmemenge von bestimmter Grösse zu erzeugen, die zu irgend einem Zwecke verbraucht werden soll. Man weiss nach dem Satze, dass ein bestimmtes Volum Wasserstoff beim Verbrennen stets dieselbe Wärmemenge abgiebt (wenn nicht Energie von anderer Form entsteht). Führt man diese Wärmemenge nach einander verschiedenen Stoffen zu und beobachtet die dadurch hervorgebrachte Temperaturerhöhung, so kann man daraus auf die specifische Wärme der Stoffe schliessen (§. 414). Die specifische Wärme vieler Salzlösungen ist auf diesem Wege genau gemessen worden.

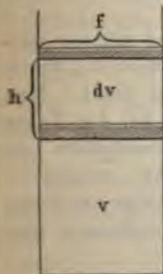
424. Der Zustand eines Körpers (oder eines Systems) ändert sich stets, wenn sein Energieinhalt verändert wird. Denkt man sich z. B. Energie in Form von Wärme zugeführt oder entzogen, so wird mindestens die Temperatur und die Dichte oder der Druck geändert, häufig auch der Aggregatzustand, und nicht selten die chemischen Eigenschaften. Der umgekehrte Satz gilt nicht ohne Ausnahmen, weil nicht jede Zustandsänderung eines Körpers nothwendig von einer Aenderung des Energieinhaltes begleitet ist. Gase können z. B. unter Umständen bei gleich bleibendem Energieinhalte sich ausdehnen. Auch manche chemische Vorgänge, namentlich gewisse Aenderungen in der Constitution scheinen ohne Einfluss auf den Energieinhalt der betreffenden Stoffe zu sein.

Ein System mehrerer Körper kann allerlei Zustandsänderungen erfahren, ohne dass Energie von aussen zugeführt oder entzogen wird, wenn nämlich Energie von einem Theile des Systems auf andere Theile übertragen oder in andere Formen verwandelt wird. Wenn z. B. zwei Stoffe chemisch auf einander einwirken, und die dabei entwickelte Wärme als solche in sich aufnehmen, so bleibt der Energieinhalt des ganzen Systems ungeändert. — Welche Körper man sich zu einem System gehörig,

[illegible] innerhalb des Systems denkt, ist selbstverständlich willkürlich. Man kann einen Körper in Theile zerlegt als ein System betrachten, in welchen gleichfalls Veränderungen der betrachteten Art vor sich gehen können. Eine Quantität Wasser kann sich z. B. unter Umständen theil- [illegible] in Dampf verwandeln, während sich die ganze Masse entsprechend [illegible] Aequivalent der latent gewordenen Verdampfungswärme [illegible] Theil der fühlbaren Wärme, ohne dass im Ganzen die [illegible] oder abnimmt. — Wenn ein Uebergang von [illegible] verschiedenen Körpern stattfindet, so kann man stets [illegible] während des betrachteten Vorganges Energie [illegible] einem System gehörig zusammengefasst [illegible] Energieinhalt dann wieder constant bleibt. [illegible] werden, um die in Betracht kommen- [illegible] Beziehung zu einander zu setzen. [illegible] Stoffen, welche darin Wärme auf- [illegible] System mit constantem Energie- [illegible]ungen, welche aus den [illegible] Wärmemengen zu berech- [illegible] als dass die gesammte [illegible] Zustandsänderung [illegible] in anderen Fällen [illegible] Vorgange erzeugte [illegible] und in dem ganzen [illegible] der Temperatur von t_1 [illegible] drückt dann aus, [illegible] noch in dem [illegible] [illegible]

nische Energie erzeugt bei Vergrösserung des Volums, und es verschwindet mechanische Energie bei Verkleinerung des Volums. Diese Energiedifferenz muss anderweitig wieder ausgeglichen werden; die Wärmeentwickelung durch den chemischen Process muss grösser oder kleiner sein als ohne die Mitwirkung des Drucks (vorausgesetzt, dass keine andere Energieformen eingreifen). — In den meisten Fällen sind nun die Volumänderungen bei chemischen Vorgängen klein und die dadurch bedingte mechanische Arbeit ist unerheblich. Zudem ist nach dem numerischen Werthe des calorischen Aequivalents der mechanischen Arbeit (§. 419) eine ziemlich grosse Arbeitsmenge nöthig, um eine merkliche Wärmemenge zu erzeugen. Für die calorimetrische Messung verschwindet daher in der Regel die Aenderung der mechanischen Energie völlig gegen die beträchtlich grösseren Aenderungen der chemischen Energie.

Eine nennenswerthe Ausnahme findet nur statt, wo gasförmige Stoffe entwickelt oder absorbirt werden, deren Volum stets sehr gross ist gegen das Volum gleicher Mengen fester oder flüssiger Stoffe. Um in solchen Fällen die Differenz der mechanischen Energie berechnen und in Wärmeeinheiten ausdrücken zu können, möge der Process in einem Cylinder von überall gleichem Querschnitt, der oben durch einen schweren beweglichen Stempel luftdicht abgeschlossen ist, vor sich gehen. Durch das Gewicht des Stempels werde im Inneren des Cylinders ein gewisser Druck hervorgebracht, den wir uns an die Stelle des atmosphärischen Drucks gesetzt denken können, da es gleichgültig ist, wie der auf den reagirenden Körpern lastende hydrostatische Druck erzeugt wird. Dem Stempel muss ein solches Gewicht zuertheilt werden, dass der Druck die vorgeschriebene Grösse erreicht. Die Grösse des hydrostatischen Druckes wird angegeben durch das Gewicht, welches auf die Oberflächeneinheit wirkt. Wenn dieses Gewicht gleich p und die Oberfläche des Stempels gleich f ist, so muss demnach das Gewicht des ganzen Stempels $g = p.f$ sein. — Wenn nun das Volum des Systems in dem Cylinder aus irgend einem Grunde zunimmt (um dv), so muss der Stempel um eine gewisse Höhe (h) gehoben werden. Die hierbei geleistete Arbeit ist gleich dieser Höhe multiplicirt mit dem Gewichte des Stempels, also in Zeichen $W = g.h$, oder, da $g = p.f$ ist, $W = p.f.h$. Es ist aber ferner $f.h$ nichts Anderes als die Volumzunahme des Systems dv (siehe die nebenstehende Figur). Daher hat man endlich $W = p.dv$, d. h. mit Worten: die mechanische Arbeit, welche geleistet werden muss, während das System unter constantem hydrostatischem Druck eine Volumvergrösserung erleidet, ist gleich der Volumzunahme multiplicirt mit dem Druck (in Gewichtseinheiten per Flächeneinheiten). Das Aequivalent dieser Arbeit in Wärmeeinheiten beträgt $A.W = A.p.dv$, wenn A das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit bezeichnet.



Die Energiemenge $A.p.dv$ wird bei einer Volumvergrösserung um dv unter constantem Druck von dem System der reagirenden Körper an den Stempel oder an die drückende Atmosphäre abgegeben. Wenn sich das Volum um dv vermindert, so wird Arbeit von den Druckkräften geleistet, und die Energiemenge $A.p.dv$ geht von aussen auf

das System über. Die von dem constanten Druck herrührende Energiedifferenz ist immer proportional der Volumänderung. Durchläuft das System unter constantem Druck einen Kreisprocess (§. 419), so ist am Ende das gesammte Volum so gross als am Anfang, also die Volumänderung dv und folglich auch die Differenz der mechanischen Energie gleich Null. Durch einen Kreisprocess unter constantem Druck wird mechanische Energie weder erzeugt noch verbraucht.

Wenn in dem betrachteten System unter constantem Druck und bei constanter Temperatur eine gewisse Menge Gas neu entwickelt oder absorbirt wird, so ist die Volumzunahme des Systems dv gleich dem Volum v dieser Gasmenge (vorausgesetzt, dass man die gleichzeitige Aenderung des Volums der nicht gasförmigen Stoffe vernachlässigen darf), und die Differenz der mechanischen Energie ist gleich $A . p . v$. Nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze ist aber (§. 409):

$$p . v = TR,$$

worin T die herrschende (absolute) Temperatur und R die Constante des Gesetzes bedeuten. Die Entstehung (oder das Verschwinden) des Gases, von welchem vorausgesetzt ist, dass es jenem Gesetze gehorche, erzeugt also durch mechanische Arbeit gegen den äusseren Druck eine Energiedifferenz $A . p . v = A . R . T$; diese Energiedifferenz ist demnach unabhängig von dem Druck, unter welchem der Vorgang stattfindet; sie wächst aber proportional mit der absoluten Temperatur T.

Wir wissen nun (§. 143), dass unter gleichem Druck und gleicher Temperatur die Moleculargewichte aller Gase (näherungsweise) gleich grosses Volum besitzen. Folglich bringt das Entstehen oder das Verschwinden von einem Moleculargewichte irgend eines Gases, welches dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze gehorcht, unter beliebigem Druck bei derselben Temperatur stets dieselbe Differenz der mechanischen Energie hervor.

Für die numerische Berechnung dieser Energiedifferenz müssen das Kilogramm und das Meter als Einheiten zu Grunde gelegt werden, wenn das Kilogrammmeter als Einheit der mechanischen Energie dient. Das Volum eines Moleculargewichts eines Gases in Kilogramm bei der Temperatur 0° ($T_0 = 273$) und unter dem Drucke p_0 einer Atmosphäre beträgt (nach §. 172) 22,32 cbm. Der Druck einer Atmosphäre entspricht einem Gewichte von 10 332 kg per Quadratmeter. Man hat daher zunächst für die constante Grösse $A . R$, die öfter bei ähnlichen Rechnungen gebraucht wird,

$$AR = A \frac{v_0 p_0}{T_0} = \frac{1}{424} . \frac{22{,}32 . 10\,332}{273} = 1{,}992.$$

Diese Grösse ist mit der absoluten Temperatur zu multipliciren, für welche die Differenz der mechanischen Energie gesucht wird. Wenn also ein Moleculargewicht eines Gases bei der absoluten Temperatur T unter beliebigem Drucke sich entwickelt, so werden $A R T = 1{,}992\ T$ gewöhnliche Calorien oder $0{,}001992\ T$ grosse Calorien (§. 413)[1]) in mechanische Energie verwandelt, z. B. bei

[1]) Es ist zu beachten, dass das Aequivalent der mechanischen Energie in gewöhnlichen kleinen Calorien ausgedrückt wird, wenn man zur Reduction die

$T = 273$ ($t = 0^0$) $ART = 0{,}543$ Calorien
$T = 293$ ($t = 20^0$) „ $= 0{,}583$ „
$T = 373$ ($t = 100^0$) „ $\doteq 0{,}742$ „

Ebenso viel Wärme wird aus mechanischer Energie erzeugt, wenn ein Moleculargewicht eines Gases unter den gleichen Bedingungen absorbirt wird.

Die bei der Entwickelung eines Gases unter Druck erzeugte mechanische Energie muss zu der als Wärme auftretenden, calorimetrisch messbaren, hinzuaddirt werden, wenn man die ganze Energiedifferenz für die betreffende Zustandsänderung kennen lernen will. Die Auflösung von einem Atomgewicht Zink in verdünnter Schwefelsäure bei etwa 20° entwickelt 34,200 Calorien. Dabei entsteht aber ein Moleculargewicht gasförmiger Wasserstoff. Es werden also nach Obigem 0,583 Calorien in mechanische Arbeit umgewandelt. Die gesammte Energiedifferenz für die Auflösung des Zinks beträgt daher 34,200 + 0,583 = 34,783 Calorien. — Wenn ein Gas unter Druck absorbirt wird, so entsteht durch mechanische Arbeit Wärme, deren Betrag von der beobachteten Wärmemenge abgezogen werden muss, um die Energiedifferenz des chemischen Vorganges allein kennen zu lernen. Wenn z. B. ein Moleculargewicht Sauerstoff und zwei Moleculargewichte Wasserstoff zwei Moleculargewichte Wasserdampf bilden, so vermindert sich das Gesammtvolum des Systems um das Volum eines Moleculargewichtes. Denken wir uns die Verbrennung unter constantem Drucke bei 100° vollzogen, so leistet der Druck eine Arbeit, welche nach Obigem 0,742 Cal. erzeugt. Die gesammte entwickelte Wärme beträgt aber 116,138 Cal.; die Energiedifferenz des chemischen Vorganges allein ist demnach 116,138 — 0,742 = 115,396 Cal. — Man sieht an den angeführten Beispielen, dass der Betrag der mechanischen Energie, selbst wo gasförmige Stoffe entstehen oder verschwinden, sehr klein gegen die gesammte Energiedifferenz erscheint. Da dies bei den meisten chemischen Vorgängen der Fall ist, darf man die mechanische Energie immer vernachlässigen, wenn keine grosse Volumänderung stattfindet.

426. Ehe wir uns weiter zur Entwickelung allgemeiner Sätze, betreffend die Energiedifferenz chemischer Vorgänge, wenden, ist es zweckmässig darzulegen, wie solche Energiedifferenzen mit Hülfe der chemischen Formeln kurz und übersichtlich bezeichnet werden können.

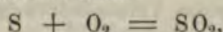
Man bezieht in der Thermochemie alle calorischen Angaben, wo nicht Anderes ausdrücklich bemerkt wird, auf die Molecular- oder Formelgewichte der Stoffe, und man bezeichnet den Energieinhalt eines Formelgewichtes dadurch, dass man die Formel in (runde) Klammern einschliesst. Es soll also der Energieinhalt von einem Atomgewicht Schwefel z. B. durch (S), von einem Moleculargewicht Wasser oder Schwefeldioxyd durch (H_2O) oder (SO_2), von einem Formelgewicht Chlorkalium durch (KCl) dargestellt werden.

Diese Symbole ohne weiteren Beisatz sollen sich auf denjenigen Zustand beziehen, in welchem die betreffenden Stoffe unter gewöhnlichen Umständen (d. h. bei Temperaturen von etwa 18 bis 20°, unter

Zahl $A = 1/424$ benutzt. Wo mechanische und chemische Energie verglichen werden sollen, muss daher die letztere auch in kleinen Calorien angegeben, oder die erstere durch Division mit 1000 in grosse Calorien umgerechnet werden.

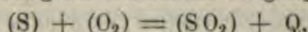
Atmosphärendruck) sich befinden. Wenn mehrere Zustände des Körpers unter diesen Umständen möglich sind, oder wenn ein ungewöhnlicher Zustand gemeint ist, so muss dies durch einen passenden Beisatz in der Klammer besonders bemerkt werden, da der Energieinhalt desselben Körpers in verschiedenen Zuständen im Allgemeinen nicht gleich gross ist. So bezeichnet z. B. (S oct.) oder (S monokl.) den Energieinhalt von einem Atomgewicht octaëdrischem oder monoklinem Schwefel. Ebenso lässt sich der *Aggregatzustand* bezeichnen, wo es nöthig ist, z. B. (H_2O Eis), (H_2O fest), (H_2O gasf.), wenn Wasser als Eis oder als Dampf, (SO_2 fl.), wenn flüssiges Schwefeldioxyd gemeint ist etc. — Besonders häufig kommen Stoffe im Zustande *verdünnter wässeriger Lösungen* in Betracht, daher es wünschenswerth ist, für diesen Zustand ein eigenes einfaches Zeichen zu haben. Man bezeichnet eine *grosse Wassermenge* (vergl. §. 449), welche hinreicht, um mit einem Formelgewicht eines löslichen Stoffes eine verdünnte Lösung zu bilden, durch Aq., und setzt dieses Zeichen in der Klammer dicht hinter die Formel des löslichen Stoffes, wenn *eine verdünnte Lösung* desselben gemeint ist. Es bedeutet also z. B. (KClAq.) oder (SO_2Aq.) den Energieinhalt von einem Formelgewicht Chlorkalium oder Schwefeldioxyd in verdünnter Lösung.

Die in der angegebenen Art gebildeten Symbole, welche *Energiequantitäten* darstellen, dürfen addirt und subtrahirt werden und zu *Gleichungen* verbunden, durch welche das Princip der *Erhaltung der Energie* in derselben Weise ausgedrückt wird, wie durch die gewöhnlichen Reactionsgleichungen das Princip *der Constanz der Materie* (§. 71). Die *Energiegleichungen* unterscheiden sich von den Reactionsgleichungen nur durch ein weiteres Glied, welches die *Energiedifferenz* des chemischen Vorganges, d. h. die während der Reaction nach aussen abgegebene Energiemenge repräsentirt. Während z. B. die Reactionsgleichung der Bildung von Schwefeldioxyd aus Schwefel und Sauerstoff geschrieben werden kann:



$$S + O_2 = SO_2,$$

lautet die Energiegleichung für denselben Vorgang:



$$(S) + (O_2) = (SO_2) + Q,$$

worin Q die Energie bedeutet, welche bei dem Vorgange (als Wärme) abgegeben wird.

Wenn man nun dieselbe Gleichung anders ordnet, so giebt sie die Energiedifferenz Q des Vorganges an, ausgedrückt durch den Energieinhalt des Systems der reagirenden Körper vor und nach der Reaction:

$$Q = (S) + (O_2) - (SO_2).$$

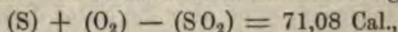
In gleicher Weise kann die *Energiedifferenz* für eine beliebige Reaction symbolisch dargestellt werden durch *eine Summe*, welche den Energieinhalt der Stoffe *vor* der Reaction mit *positivem* Vorzeichen, und den Energieinhalt der Stoffe *nach* der Reaction mit *negativem* Vorzeichen enthält.

Die Energiedifferenz Q, in Wärmeeinheiten gemessen, wird auch der *Wärmewerth* [1]) der betreffenden Reaction, oder die *Reactionswärme*

[1]) Oder auch „*Wärmetönung*". Das Wort „Tönung" ist jedoch mit solcher Bedeutung in der deutschen Sprache sonst nicht gebräuchlich.

genannt (in speciellen Fällen Neutralisationswärme, Verbrennungswärme, Zersetzungswärme, Lösungswärme etc.). — Die Reactionswärme wird positiv gerechnet, wenn sie austritt, wenn also das System im Anfangszustande mehr Energie enthält als im Endzustande. Die Reactionswärme ist dagegen negativ, wenn sie aufgenommen und der Energieinhalt des Systems durch die Reaction vergrössert wird. Wenn also gesagt wird, der Wärmewerth der Bildung des Kaliumchlorats aus Chlorkalium und Sauerstoff, $Q = (KCl) + (O_3) - (KClO_3)$, sei negativ, so heisst dies, die Bildung gehe unter Wärmeaufnahme vor sich, und der Energieinhalt des Systems im Anfangszustande, $(KCl) + (O_3)$, sei grösser als im Endzustande, $(KClO_3)$. — Man nennt eine Reaction mit positivem Wärmewerth, die unter Austritt von Wärme erfolgt, exothermisch, und eine Reaction mit negativem Wärmewerth endothermisch.

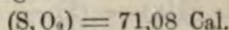
Wenn die Reactionswärme für irgend einen Vorgang bestimmt ist, kann man das Resultat der calorischen Messung darstellen, indem man den numerischen Werth von Q dem symbolischen Ausdruck für die Energiedifferenz gleich setzt. So bedeutet z. B. die Gleichung:



$$(S) + (O_2) - (SO_2) = 71{,}08 \text{ Cal.},$$

dass durch die Verbrennung von einem Atomgewicht Schwefel mit der nöthigen Menge Sauerstoff zu Schwefeldioxyd 71,08 grosse Calorien als Wärme frei werden.

Diese Ausdrucksweise lässt sich jedoch abkürzen, wenn aus der Beschreibung des Anfangszustandes des Systems der Verlauf der Reaction und der Endzustand zu ersehen ist. Man bezeichnet in solchem Falle die Energiedifferenz eines Vorganges dadurch, dass man die Formeln der Stoffe, welche vor der Reaction vorhanden sind, neben einander stellt, durch Komma getrennt und in eine gemeinsame Klammer eingeschlossen. — Diese abgekürzte Bezeichnung genügt, wenn man nach den chemischen Eigenschaften der anfänglich vorhandenen Stoffe unzweideutig wissen kann, welche Endproducte entstehen müssen. Man weiss, dass ein Atomgewicht Schwefel mit zwei Atomgewichten Sauerstoff zu Schwefeldioxyd verbrennt. Daher kann man ohne Weiteres (S, O_2) statt $(S) + (O_2) - (SO_2)$ schreiben, um die Verbrennungswärme des Schwefels darzustellen. Die Gleichung:



$$(S, O_2) = 71{,}08 \text{ Cal.}$$

sagt in abgekürzter Form dasselbe, wie die obige ausführlichere Gleichung.

Der Zustand der Stoffe vor der Reaction kann bei der abgekürzten Bezeichnung in derselben Weise angedeutet werden wie vorher. Die Endproducte muss man sich in ihrem gewöhnlichen Zustande denken, oder man muss besonders angeben, welcher Zustand gemeint sei. $(CH_4, 2\,O_2)$ wird danach die Verbrennungswärme des gasförmigen Methans mit Sauerstoff zu gasförmigem Kohlendioxyd und flüssigem Wasser bedeuten; $(KOH\,Aq, HCl\,Aq)$ die Neutralisationswärme von Chlorwasserstoffsäure durch Kalihydrat in verdünnter wässeriger Lösung etc. — Das Zeichen Aq kann auch dazu dienen, in entsprechender Weise die Lösungswärme oder den Wärmewerth der Bildung einer verdünnten wässerigen Lösung durch eine Reaction bei Gegenwart von viel Wasser zu bezeichnen; z. B. (KCl, Aq) oder (S, O_2, Aq) etc. — Soll die Energiedifferenz, z. B. von Schwefel und Sauerstoff, gegen flüssiges Schwefeldioxyd bezeich-

net werden, so muss dies neben dem Zeichen (S, O_2) besonders bemerkt werden.

Man betrachtet nun aber in der Thermochemie sehr häufig Energiedifferenzen, welche fingirten Vorgängen entsprechen, die in Wirklichkeit nicht zu Stande kommen. Damit in solchem Falle die Natur des betrachteten Vorganges auch an dem Symbol der Energiedifferenz erkennbar sei, ist festgesetzt worden, dass eine directe Vereinigung derjenigen Stoffe, deren Formeln in der Klammer durch Komma getrennt sind, gemeint wird, wenn nichts Anderes besonders bemerkt oder nach den chemischen Eigenschaften der betheiligten Stoffe angenommen werden muss. (SO_2, O) soll also den Wärmewerth der Oxydation von Schwefeldioxyd zu Trioxyd bedeuten, (C, H_4), (K, Cl), oder (Pb, S, O_4) die Energiedifferenz des Methans, des Chlorkaliums, des Bleisulfats gegen die Elemente dieser Verbindungen. Der Wärmewerth für die Bildung von Bleisulfat aus Bleioxyd und Schwefeltrioxyd würde durch (PbO, SO_3), aus Bleisuperoxyd und Schwefeldioxyd durch (PbO_2, SO_2) dargestellt werden etc. — Wenn eine directe Vereinigung der betheiligten Stoffe nicht möglich ist ohne tiefergreifende Veränderung, wenn aber die Natur dieser Veränderung aus den chemischen Eigenschaften der Stoffe unzweideutig erkennbar ist, so genügen die beschriebenen Symbole gleichfalls ohne weitere Angaben. Es kann z. B. durch (C_2H_6, H_2) ganz unzweideutig der Wärmewerth für den Uebergang von C_2H_6 in $2\,CH_4$ bezeichnet werden, obgleich die Vereinigung mit Wasserstoff von einer Spaltung des Kohlenwasserstoffmolecüls begleitet ist. — Nach diesen Fortsetzungen werden nur wenige Fälle übrig bleiben, wo die Natur des chemischen Vorganges, dessen Energiedifferenz symbolisch darzustellen ist, besonders beschrieben werden muss [1]).

Die Anwendbarkeit der in Rede stehenden Symbole wird noch sehr erweitert durch die Bemerkung, dass die Umkehrung eines Vorganges durch ein Minuszeichen vor der Klammer angedeutet werden kann. Dies wird leicht erkannt, wenn man auf den vollständigen Ausdruck für die Energiedifferenz des Vorganges zurückgreift. Es ist nach der dargelegten Bedeutung der Zeichen:

$$(S, O_2) = (S) + (O_2) - (SO_2),$$

und folglich:

$$-(S, O_2) = (SO_2) - (S) - (O_2).$$

Die rechte Seite der letzteren Gleichung stellt aber den Energieinhalt des Schwefeldioxydes weniger dem Energieinhalt seiner Bestandtheile dar, oder mit anderen Worten, den Wärmewerth für die Zerlegung des Schwefeldioxydes in Schwefel und Sauerstoff. Dieselbe Bedeutung kann

---

[1]) Zuweilen ist es freilich bequem, noch ein anderes Zeichen verfügbar zu haben, um anzudeuten, dass nicht directe Addition, sondern ein complicirterer Vorgang gemeint sei. Man hat vorgeschlagen, dann an Stelle des Kommas einen Doppelpunkt zu schreiben. Das gewöhnliche Symbol für den Uebergang von Aethan in Methan (C_2H_6, H_2) ist ganz ähnlich dem Symbol für den Uebergang von Aethylen in Aethan (C_2H_4, H_2). Will man im Zeichen daran erinnern, dass im ersteren Falle eine complicirtere Reaction stattfindet, so schreibt man $(C_2H_6 : H_2)$. Ebenso kann das Symbol $(PCl_3 : Aq)$ dazu dienen, um anzudeuten, dass die Lösung von Phosphorchlorür in viel Wasser unter Zersetzung vor sich geht, und dass daher die Energiedifferenz des Vorgangs nicht mit der gewöhnlichen Lösungswärme, z. B. mit (KCl, Aq), vergleichbar ist etc.

daher auch dem Zeichen: — (S, O_2) beigelegt werden. — Der Ausdruck: — (KOH Aq, HCl Aq) bedeutet soviel als (KCl Aq) — (KOH Aq) — (HCl Aq), d. h. den Wärmewerth für die Zerlegung einer wässerigen Lösung von Chlorkalium in wässerige Lösungen von Kalihydrat und Chlorwasserstoff. — Der Wärmewerth der Ausscheidung von krystallisirtem Chlorkalium aus verdünnter Lösung wird durch — (KCl, Aq) dargestellt etc.

Die abgekürzten Symbole für die Energiedifferenzen chemischer Vorgänge können ihrer Bedeutung gemäss gleichfalls algebraisch addirt und zu Gleichungen verbunden werden, von welcher Eigenschaft im Folgenden ausgiebig Gebrauch zu machen sein wird.

427. Durch calorimetrische Versuche kann unmittelbar der Wärmewerth numerisch nur für solche Reactionen erhalten werden, welche unter gewöhnlichen Umständen sich leicht hervorrufen lassen, und welche rasch und vollständig verlaufen, so dass durch Wärmeverluste keine grösseren Beobachtungsfehler entstehen, und dass Anfangs- und Endzustand sicher angegeben werden können. Die Zustandsänderungen, deren Energiedifferenzen die Thermochemie zu vergleichen wünscht, entsprechen jedoch meistens diesen Bedingungen nicht. Man muss den Wärmewerth derselben aus den Ergebnissen geeigneter calorimetrischer Versuche erst berechnen. Mit Rücksicht auf diese Nothwendigkeit soll jetzt besprochen werden, welche Folgerungen das Princip der Erhaltung der Energie aus den unmittelbar gemessenen Energiedifferenzen bezüglich anderer Zustandsänderungen zu ziehen gestattet.

Wir wissen, dass jeder Körper in demselben Zustande denselben Energieinhalt besitzt (§. 422), und dass folglich nach einem sogenannten Kreisprocess, welcher ein System von Körpern durch eine Reihe von Zustandsänderungen wieder in seinen Anfangszustand zurückführt, im Ganzen keine Energie nach aussen abgegeben noch von aussen aufgenommen worden ist. Wenn man daher alle Energiemengen jeder Form, welche während eines Kreisprocesses auftreten oder verschwinden, algebraisch summirt (wobei abgegebene Energie positiv, aufgenommene negativ zu rechnen ist, §. 426), so muss die resultirende Summe immer gleich Null sein.

Dieser Satz gilt für jeden Kreisprocess, welches auch die Form der aufgenommenen oder abgegebenen Energie sei. Meistens kommt jedoch bei den Problemen der Thermochemie ausser Wärme nur noch mechanische Energie in Betracht, in Folge von Volumänderungen unter einem allseitig gleichen Druck. Dieser Druck darf überdies als constant angesehen werden, wenn alle Einzelvorgänge, welche den Kreisprocess zusammensetzen, in freier Luft vor sich gehen. Dann aber ist die gesammte während des Kreisprocesses geleistete mechanische Arbeit gleich Null (§. 425). Folglich ist auch nach obigem Satze die Summe aller Wärmewerthe der Einzelvorgänge des Kreisprocesses für sich gleich Null. An den hierbei gemachten Voraussetzungen wird im Folgenden der Einfachheit halber festgehalten werden, wo nichts Anderes bemerkt ist.

Derselbe Satz gilt ferner für jeden Kreisprocess, welcher Art auch die Zustandsänderungen seien, die denselben zusammensetzen. Er muss auch gelten für fingirte Kreisprocesse, welche Zustandsänderungen

umfassen, die nicht direct, oder nicht unter den angenommenen Bedingungen, oder selbst mit unseren Mitteln überhaupt nicht, hervorgebracht werden können. Diese Ausdehnung des Satzes ist für die Thermochemie von allergrösster Bedeutung. Dieselbe ist jedenfalls berechtigt, wenn man die unbeschränkte Gültigkeit des Princips der Erhaltung der Energie einmal anerkennt. Es wird sich aber auch zeigen, dass alle Folgerungen, welche dadurch ermöglicht werden, mit der Erfahrung im besten Einklang stehen (§. 435).

428. Der einfachste Kreisprocess ist ein solcher, der sich aus zwei genau entgegengesetzten Zustandsänderungen zusammensetzt. Sei Q_{AZ} der Wärmewerth eines Vorganges, welcher ein System von dem Zustande A in den Zustand Z versetzt, und Q_{ZA} der Wärmewerth des entgegengesetzten Vorganges, durch welchen wieder der Zustand A hergestellt wird; dann ist nach §. 427:

$$Q_{AZ} + Q_{ZA} = 0; \text{ oder } Q_{AZ} = - Q_{ZA};$$

d. h. der Wärmewerth zweier entgegengesetzter Zustandsänderungen ist gleich gross mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Dieses Resultat lässt sich leicht controliren, wenn eine Zustandsänderung direct umkehrbar ist, wie z. B. die Verdampfung oder Schmelzung. In der That haben Versuche bestätigt, dass unter sonst gleichen Umständen die Schmelzwärme gleich der Erstarrungswärme, die Verdampfungswärme gleich der Condensationswärme ist. — Aber chemische Reactionen sind selten umkehrbar unter Umständen, welche calorimetrische Messungen in beiden Richtungen gestatten. In §. 435 wird jedoch an einigen Beispielen gezeigt werden, wie sich jenes Resultat auch für chemische Vorgänge indirect bestätigen lässt.

Wenn demnach der Wärmewerth irgend einer Reaction bekannt ist, so kennt man stets auch den Wärmewerth der umgekehrten Reaction, und wenn eine Reaction auch umkehrbar ist, so braucht man doch nur den Wärmewerth für eine Richtung zu bestimmen, für welche die calorimetrische Messung gerade am bequemsten und zuverlässigsten ist. Man wird z. B., um den Wärmewerth der Krystallisation eines Salzes aus wässeriger Lösung zu erfahren, immer nur die Lösungswärme des Salzes in Wasser bestimmen etc. Die Aufgabe der Calorimetrie wird ganz wesentlich vereinfacht durch den Satz von den entgegengesetzten Zustandsänderungen.

429. Wenn ein System in einem Falle aus dem Zustande A in den Zustand Z durch andere Zwischenzustände hindurchgeführt wird als in einem anderen Falle, so sagt man kurz, die Zustandsänderung gehe auf anderem Wege vor sich. Man kann sich nun einen Kreisprocess in der Art zusammengesetzt denken, dass das System zuerst aus dem Zustande A in den Zustand Z übergeht wie vorher, dann aber zurück in den Zustand A auf irgend welchem anderen Wege. Q_{AZ} und Q'_{ZA} mögen die Wärmewerthe dieser beiden Zustandsänderungen bedeuten. Es ist dann wie vorher:

$$Q_{AZ} + Q'_{ZA} = 0 \quad \text{oder} \quad Q_{AZ} = - Q'_{ZA};$$

aber nach dem vorangehenden Paragraphen ist $-Q'_{ZA} = Q'_{AZ}$, und folglich

$$Q_{AZ} = Q'_{AZ};$$

d. h.: wenn ein System von demselben Anfangszustande A in denselben Endzustand Z auf verschiedenen Wegen übergeht, ist der Wärmewerth des Ueberganges stets gleich gross. Oder mit anderen Worten: Der Wärmewerth einer Zustandsänderung ist nur von dem Anfangs- und Endzustande des Systems abhängig, nicht von dem Wege, auf welchem sich die Aenderung vollzieht. Dieser wichtige Satz ergiebt sich auch unmittelbar aus der Voraussetzung, dass der Energieinhalt eines Systems in demselben Zustande stets gleich gross ist (§. 423). Derselbe gestattet eine Reihe bedeutsamer Anwendungen, wenn man specielle Annahmen macht über die Wege, auf welchen sich die betrachteten Zustandsänderungen vollziehen sollen.

430. Die erste dieser Anwendungen ist für alle calorimetrischen Messungen von Bedeutung. Die chemischen Processe in dem Calorimeter vollziehen sich im Allgemeinen bei variabler Temperatur, da durch die entwickelte Wärme zunächst die Reactionsproducte erwärmt werden, und erst nachträglich durch Leitung die verschiedenen Theile des Calorimeters. Unter Umständen, z. B. bei Verbrennungen, kann die Temperatur der reagirenden Stoffe während der Reaction sehr hoch über die gleichmässig vertheilte Endtemperatur des Calorimeters steigen, und mindestens bleibt es in jedem Falle unsicher, bei welcher Temperatur sich die betreffende Reaction wirklich vollzogen habe. Wir dürfen aber nicht annehmen, dass der Wärmewerth einer Reaction von der Temperatur unabhängig sei. Man muss daher fragen, was das Resultat der calorimetrischen Messung eigentlich bedeute.

Der Satz des §. 429 giebt die einfache Antwort hierauf. Der Wärmewerth einer Reaction ist nicht abhängig von den Zwischenzuständen, welche die reagirenden Stoffe auf dem eingeschlagenen Wege durchlaufen, also auch nicht von den Temperaturen, welche vorübergehend in einzelnen Theilen des Systems während der Reaction geherrscht haben. Dieser Wärmewerth hängt allein ab von der Anfangs- und Endtemperatur der reagirenden Stoffe. Die Endtemperatur der Reactionsproducte ist aber diejenige des Calorimeters, die sich in der Praxis niemals weit von der Anfangstemperatur des Systems entfernt, auch wenn die Hauptmenge der chemischen Energie zunächst als Wärme von höherer Temperatur zum Vorschein kommt. Welche Temperaturen auch im Verlauf einer Reaction geherrscht haben mögen, immer kann das Ergebniss der calorimetrischen Messung so angesehen werden, als ob sich die Reaction bei der (mittleren) Temperatur des Calorimeters vollzogen habe.

Die calorimetrischen Messungen vermittelst des Thermometers werden gewöhnlich bei Lufttemperatur angestellt, d. i. meistens zwischen 15 und 20°. Auf diese Temperatur beziehen sich im Folgenden die Zahlenangaben, wenn nichts Anderes ausdrücklich bemerkt ist. Die Angaben des Eiscalorimeters gelten natürlich für Null Grad.

Eine nähere Betrachtung lehrt nun weiter, dass man, von demselben Grundsatze ausgehend, den Wärmewerth einer Reaction für be

liebige Temperaturen berechnen kann, wenn derselbe für eine Temperatur bekannt ist. Denken wir uns, dass eine bestimmte Zustandsänderung einmal sich bei der Temperatur t_1 vollziehe, dass aber ein zweites Mal das System zuerst auf die Temperatur t_2 erhitzt werde, dass dann die Reaction eintrete, und dass schliesslich das System in dem veränderten Zustande wieder auf die Temperatur t_1 abgekühlt werde. Nun seien Q_1 und Q_2 die Wärmewerthe der Reaction bei den Temperaturen t_1 und t_2. Die (mittlere) Wärmecapacität des Systems im Anfangszustande sei W_1 und im Endzustande W_2. Es wird dann auf dem zweiten Wege beim Erwärmen von t_1 auf t_2 die Wärmemenge $W_1 (t_2 - t_1)$ aufgenommen, und beim Abkühlen nach der Reaction die Wärmemenge $W_2 (t_2 - t_1)$ abgegeben. Die aufgenommene Wärme ist negativ zu nehmen, wenn die einzelnen Wärmewerthe für die Zustandsänderung auf dem zweiten Wege summirt werden. Im Ganzen muss aber nach dem vorangehenden Paragraphen der Wärmewerth der Zustandsänderung auf dem zweiten Wege ebenso gross sein als auf dem ersten. Man hat daher:

$$Q_1 = - W_1 (t_2 - t_1) + Q_2 + W_2 (t_2 - t_1) \text{ oder}$$
$$Q_1 = Q_2 + (W_2 - W_1)(t_2 - t_1).$$

Der Wärmewerth der betreffenden Reaction nimmt danach um

$$Q_1 - Q_2 = (W_2 - W_1)(t_2 - t_1)$$

ab, wenn die Temperatur von t_1 auf t_2 steigt, oder um

$$\delta Q = \frac{Q_1 - Q_2}{t_2 - t_1} = (W_2 - W_1)$$

für je einen Grad Temperaturzunahme. Mit Worten: Wenn sich eine Zustandsänderung bei höherer Temperatur vollzieht, so vermindert sich der Wärmewerth derselben für jeden Grad Temperaturerhöhung um so viel, als der Ueberschuss der Wärmecapacität des Systems im Endzustande über die Wärmecapacität im Anfangszustande beträgt. — Wenn die Differenz der Wärmecapacitäten $W_2 - W_1$ negativ ist, d. h. wenn die Wärmecapacität im Endzustande kleiner ist als im Anfangszustande, so vergrössert sich der Wärmewerth mit steigender Temperatur. Wenn $W_1 = W_2$, d. h. wenn die Wärmecapacität durch die Reaction nicht geändert wird, aber auch nur in diesem Falle, ist die Reactionswärme von der Temperatur unabhängig.

Man hat diese Beziehungen an mehreren Beispielen geprüft und bestätigt, so weit die Temperaturgrenzen reichen, innerhalb welcher genaue calorimetrische Messungen möglich sind. Folgendes ergab sich z. B. bezüglich der Neutralisation der Schwefelsäure durch Natronhydrat in wässeriger Lösung:

Zusammensetzung der Lösungen	Mittlere Wärmecapacität derselben bei ca. 17°
$2 NaOH + 200 H_2O$	3,562 Cal.
$SO_4H_2 + 199 H_2O$	3,595 „
$SO_4Na_2 + 401 H_2O$	7,186 „

Demnach ist die Wärmecapacität des Systems

im Endzustande . . . . $= W_2 = 7{,}186$ Cal.
im Anfangszustande $= W_1 = 3{,}562 + 3{,}595 = 7{,}157$ „

und folglich $W_2 - W_1 = 0{,}029$ Cal.

Die Neutralisationswärme ($2\,NaOHAq, SO_4H_2Aq$) müsste danach um je 0,029 Cal. abnehmen, wenn die Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, um je einen Grad erhöht wird. Directe Versuche ergaben aber für die Neutralisationswärme bei verschiedenen Temperaturen:

$$(2\,NaOHAq, SO_4H_2Aq) \begin{cases} Q_1 = 32{,}059 \text{ Cal.} & \text{bei } t_1 = 9{,}16^0 \\ Q_2 = 31{,}646 \text{ „} & \text{bei } t_2 = 24{,}42^0 \end{cases}$$

Man findet also $Q_1 - Q_2 = 0{,}413$ Cal. und $t_2 - t_1 = 15{,}26^0$

Die Neutralisationswärme nimmt in der That mit steigender Temperatur ab, und zwar um $\delta Q = \frac{0{,}413}{15{,}26} = 0{,}027$ Cal. für je einen Grad, d. i. ziemlich genau um die oben berechnete Differenz der Wärmecapacitäten. — Für die Neutralisation der Schwefelsäure durch Ammoniak muss der Wärmewerth mit steigender Temperatur zunehmen, da die Summe der Wärmecapacitäten der unvermischten Lösungen von der Zusammensetzung $2\,NH_3 + 202\,H_2O$ und $SO_4H_2 + 199\,H_2O$ die Wärmecapacität der resultirenden Lösung des Neutralsalzes $SO_4(NH_4)_2 + 401\,H_2O$ um 0,065 Cal. übersteigt. Der directe Versuch ergab auch hier in Uebereinstimmung mit der Theorie, dass die Neutralisationswärme zwischen 9 und 25⁰ um 0,069 Cal. für jeden Grad grösser wird. — Der Wärmewerth für die Umsetzung von Baryumchlorid mit Natriumsulfat muss nach den Wärmecapacitäten der reagirenden Stoffe mit wachsender Temperatur um 0,060 Cal. für je einen Grad abnehmen, und nach directen calorimetrischen Messungen findet sich eine Abnahme von 0,066 Cal. für je einen Grad. Die Uebereinstimmung ist in allen diesen Fällen so gut, als man bei der Kleinheit der Differenzen irgend erwarten darf. Die aus dem Princip von der Erhaltung der Energie abgeleitete Beziehung wird zweifellos durch die Erfahrung bestätigt.

Nach der besprochenen Beziehung kann man den Wärmewerth einer Reaction für beliebige Temperaturen berechnen, so oft die Wärmecapacitäten der Stoffe, die vor und nach der Reaction vorhanden, bekannt sind. Man macht hiervon häufig Gebrauch, z. B. um die Wärmewerthe analoger Reactionen auf vergleichbare Temperaturen zu reduciren (§. 436).

431. Eine Zustandsänderung, welche aus mehreren Reactionen zusammengesetzt ist, kann auf verschiedenen Wegen dadurch zu Stande kommen, dass die Reihenfolge der einzelnen Reactionen abgeändert wird, vorausgesetzt, dass der Endzustand von dieser Reihenfolge unabhängig ist. Der Satz des §. 429 kann auch auf diesen Fall angewendet werden. — Aus Ammoniak, Chlorwasserstoff und Wasser lässt sich eine Salmiaklösung auf zwei Wegen herstellen: erstens, indem man die beiden Gase zu festem Chlorammonium vereinigt und letzteres in Wasser löst; zweitens, indem man jedes der beiden Gase für sich in Wasser löst und danach die Lösungen mischt. Die Wärmewerthe aller

dieser Reactionen sind gemessen worden; indem man die zusammengehörigen Werthe addirt, erhält man die Wärmewerthe der gesammten Zustandsänderung auf beiden Wegen. Das Resultat ist folgendes:

Anfangszustand: NH_3, HCl, Aq; Endzustand: NH_4ClAq.

Erster Weg.		Zweiter Weg.	
(NH_3, HCl)	= + 42,1 Cal.	(NH_3, Aq)	= + 8,4 Cal.
(NH_4Cl, Aq)	= − 3,9 „	(HCl, Aq)	= + 17,3 „
		(NH_3Aq, HClAq)	= + 12,3 „
(NH_3, HCl, Aq)	= + 38,2 Cal.	(NH_3, HCl, Aq)	= + 38,0 Cal.

Der Wärmewerth ist in der That auf beiden Wegen gleich gross, bis auf eine kleine Differenz, die unbedenklich den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden darf.

In dem vorangehenden Beispiel besteht kein Zweifel darüber, dass der auf verschiedenen Wegen erreichte Endzustand identisch ist. Wenn in anderen ähnlichen Fällen die Identität fraglich erscheint, kann aus der Gleichheit der Wärmewerthe auf die Gleichheit des Endzustandes geschlossen werden. Man habe z. B. verdünnte Lösungen äquivalenter Mengen von Natronhydrat, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Daraus kann eine Lösung, welche alle drei Stoffe enthält, auf zwei Wegen entstehen, je nach dem man die eine oder die andere der Säuren zuerst zu der Base bringt. Es fragt sich aber, ob in beiden Fällen in der Lösung dieselbe Vertheilung der Base an die Säuren eintritt. Nun findet man leicht durch calorimetrische Messungen:

Erster Weg.

(2 NaOHAq, H_2SO_4Aq)	= + 31,38 Cal.
(Na_2SO_4Aq, 2 HClAq)	= − 3,35 „
Summe	+ 28,03 Cal.

Zweiter Weg.

(2 NaOHAq, 2 HClAq)	= + 27,48 Cal.
(2 NaClAq, H_2SO_4Aq)	= + 0,49 „
Summe	+ 27,97 Cal.

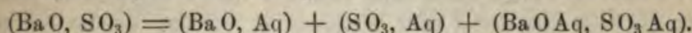
Der Unterschied der beiden Summen von nur 0,06 Cal. überschreitet nicht die Grenzen der Beobachtungsfehler. Danach darf man annehmen, dass in der That auf beiden Wegen derselbe Endzustand erreicht wird.

432. Es werde ein System einmal direct aus dem Anfangszustande A in den Endzustand Z gebracht, und es sei der Wärmewerth dieses Vorganges wieder Q_{AZ}. Ein zweites Mal erleide das System dieselbe Zustandsänderung durch eine Reihe mehrerer Reactionen, welche dasselbe nach einander in die Zustände $B, C, D \ldots X, Z$ bringen und die Wärmewerthe $Q_{AB}, Q_{BC} \ldots\ldots Q_{XZ}$ haben sollen. Dann ist nach §. 429:

$$Q_{AZ} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + \ldots\ldots Q_{XZ},$$

er mit Worten: **Der Wärmewerth eines einfachen chemischen organges ist gleich der Summe der Wärmewerthe einer beebigen Reihe von Reactionen, welche das System der reagirenden Stoffe von demselben Anfangszustande in denselben ndzustand bringen.**

Dieser Satz spricht die in §. 429 entwickelte Beziehung in einer orm aus, welche ungemein zahlreiche und wichtige Anwendungen in der hermochemie gestattet, — nämlich zur indirecten Ermittelung des Värmewerthes solcher Reactionen, die für calorimetrische Messungen ngeeignet sind, oder die überhaupt nicht in einfacher Weise zu Stande ommen. Statt die betreffenden Substanzen direct auf einander einwirken u lassen, führt man dieselben durch mehrere passende Reactionen successive in den gewünschten Endzustand über und bestimmt die Summe der Värmewerthe dieser Reactionen. — Baryumoxyd und Schwefeltrioxyd rbinden sich direct zu Baryumsulfat, aber unregelmässig und heftig, so ss dabei eine genaue Messung der Reactionswärme nicht erhofft werden nn. Besser kommt man daher auf dem Umwege zum Ziele, dass man beiden Oxyde zunächst in Wasser löst und darnach durch Vermischen r Lösungen Baryumsulfat erzeugt. Es ist dann der gesuchte Wärmewerth:

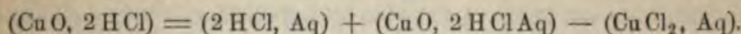


$$(BaO,\ SO_3) = (BaO,\ Aq) + (SO_3,\ Aq) + (BaO\,Aq,\ SO_3\,Aq).$$

drei Glieder der Summe rechts vom Gleichheitszeichen lassen sich alle ne Schwierigkeit messen. Es ergab sich:

	$(BaO,\ Aq)$	$= 27{,}88$ Cal.
	$(SO_3,\ Aq)$	$= 39{,}17$ „
	$(BaO\,Aq,\ SO_3\,Aq)$	$= 36{,}90$ „
glich	$(BaO,\ SO_3)$	$= 103{,}95$ Cal.

Für calorimetrische Messungen eignen sich am besten diejenigen actionen, welche sich in Lösungen vollziehen. Soll die betrachtete standsänderung ein festes Endproduct liefern, welches sich aber nicht e im vorangehenden Beispiel von selbst als unlöslicher Niederschlag sscheidet, so muss noch der Wärmewerth der Ausscheidung des festen örpers [d. i. die negativ genommene Lösungswärme (§. 428)] hinzuaddirt erden. — Die Umwandlung von Kupferoxyd und gasförmigem Chlorsserstoff in festes Kupferchlorid und Wasser kann man sich auf einem nwege in der Art vollzogen denken, dass die Chlorwasserstoffsäure in asser gelöst, das Kupferoxyd mit der Lösung zersetzt, und schliesslich s Chlorid aus der Lösung ausgeschieden wird. Es ist dann der gechte Wärmewerth:



$$(CuO,\ 2\,HCl) = (2\,HCl,\ Aq) + (CuO,\ 2\,HCl\,Aq) - (CuCl_2,\ Aq).$$

n fand aber:

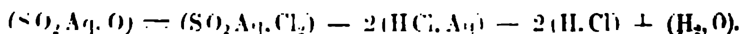
	$(2\,HCl,\ Aq)$	$= +\ 34{,}63$ Cal.
	$(CuO,\ 2\,HCl\,Aq)$	$= +\ 15{,}27$ „
	$-\ (CuCl_2,\ Aq)$	$= -\ 11{,}08$ „
d folglich ist	$(CuO,\ 2\,HCl)$	$= +\ 38{,}82$ Cal.

Nach gleichem Grundsatze kann man jeden beobachteten Wärmerth irgend einer Reaction corrigiren, so dass derselbe für beliebige

Zustände der reagirenden Stoffe gilt, wenn man nur den Wärmewerth der Umwandlung aus dem Zustande bei der Reaction in den gewünschten Zustand kennt. — Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs beträgt 68.36 Cal. für H_2, wenn bei circa 18° flüssiges Wasser entsteht. Die Verdampfungswärme des Wassers bei derselben Temperatur ergiebt sich für H_2O = 10.43 Cal. Daher muss die Bildungswärme von gasförmigem Wasser = 68.36 — 10.43 = 57.93 Cal. sein. — Von solchen Correctionen wird in der Thermochemie sehr häufig Gebrauch gemacht.

433. Um eine Zustandsänderung auf indirecten Wegen zu Stande zu bringen, bedarf es in der Regel der Mitwirkung von Stoffen, welche an derselben Reaction auf dem directen Wege nicht betheiligt sind. Diese Mitwirkung ändert den Wärmewerth des ganzen Vorganges nicht, wenn die betreffenden Stoffe wieder in ihren Anfangszustand zurückgebracht werden. Sie durchlaufen alsdann einen Kreisprocess, für welchen der Wärmewerth gleich Null ist (S. 427). — In obigen Beispielen war es das Wasser, welches vorübergehend als Lösungsmittel diente, ohne an dem Endresultate betheiligt zu sein. In anderen Fällen kann eine Reaction durch sogenannte Contactwirkung (S. 368) eingeleitet oder beschleunigt werden, welche den wirksamen Körper selbst gänzlich unverändert hinterlässt. Der Wärmewerth der Reaction ergiebt sich dann ebenso gross, als ob jener Körper gar nicht an der Reaction betheiligt gewesen wäre. Man hat z. B. die Vereinigung von metallischem Tellur mit gasförmigem Chlor, die nur unsicher zu Stande kommt, für die calorimetrische Messung dadurch geeignet gemacht, dass man eine kleine Menge Schwefelchlorür zugegen sein liess. Das Schwefelchlorür überträgt sehr leicht und regelmässig sein Chlor an das Tellur, und der Schwefel sättigt sich selbst stets wieder von Neuem mit Chlor, so dass am Ende nichts Anderes geschehen ist, als die Vereinigung von Tellur mit Chlor; diesem Vorgange allein entspricht die entwickelte Wärme.

Häufiger bleiben diejenigen Stoffe, mit deren Hülfe die gewünschte Zustandsänderung zu Stande kommt, selbst zunächst in veränderter Form zurück. Dieselben müssen dann in dem Calorimeter nachträglich wieder in ihren Anfangszustand zurückgebracht werden, oder es muss der Wärmewerth der hierzu erforderlichen Reactionen für sich bestimmt und in Rechnung gezogen werden. — Die Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäure in wässeriger Lösung lässt sich im Calorimeter bequem durch gasförmiges Chlor bewirken. Die Reaction kann durch die Gleichung: $SO_2 + H_2O + Cl_2 = SO_3 + 2\,HCl$ dargestellt werden. Der zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff stammt aus dem Wasser, dessen Wasserstoff sich gleichzeitig mit Chlor zu Chlorwasserstoff verbindet. Will man wissen, wie gross die Reactionswärme wäre, wenn die Oxydation direct durch freien Sauerstoff bewirkt würde, so muss der Chlorwasserstoff wieder in den Gaszustand gebracht und zersetzt, und der Wasserstoff desselben mit freiem Sauerstoff wieder zu Wasser vereinigt werden. Dann bleibt keine Veränderung übrig, als die gewünschte Oxydation der schwefligen Säure; die Summe der Wärmewerthe aller nöthigen Reactionen giebt daher den Wärmewerth dieser Oxydation. Denn es ist nach S. 432:



$$(SO_2Aq, O) = (SO_2Aq, Cl_2) - 2(HCl, Aq) - 2(H, Cl) + (H_2, O).$$

Die Wärmewerthe in dieser Summe (resp. die Wärmewerthe der entgegengesetzten Reactionen, §. 428) lassen sich alle experimentell ermitteln; daher kann (SO_2Aq, O) berechnet werden. Die folgende Zusammenstellung giebt neben den einzelnen Wärmewerthen zugleich den Zustand des ganzen Systems vor und nach der betreffenden Reaction an.

Zustand des Systems.	Wärmewerthe der Vorgänge.
A. O, SO_2Aq, Cl_2, H_2O, Aq	
	(SO_2Aq, Cl) = + 73,91 Cal.
B. O, SO_3Aq, 2 HClAq	
	— 2 (HCl, Aq) . = — 34,36 „
C. O, SO_3Aq, 2 HCl, Aq	
	— 2 (H, Cl) . . = — 44,00 „
D. O, SO_3Aq, Cl_2, H_2, Aq	
	(H_2, O) . . = + 68,36 „
Z. SO_3Aq, Cl_2, H_2O, Aq	
	(SO_2Aq, O) = + 63,64 Cal.

Man überzeugt sich, dass der Endzustand *Z* sich von dem Anfangszustande *A* nur dadurch unterscheidet, dass der Sauerstoff mit der schwefligen Säure verbunden ist. Die Summe links stellt daher nichts Anderes als den Wärmewerth (SO_2Aq, O) dar, obgleich die Oxydation durch Vermittelung von Chlor ausgeführt wurde.

434. Die Oxyde und der Wärmewerth ihrer Bildung, vornehmlich aus freiem Sauerstoff, beanspruchen auch in der Thermochemie ein hervorragendes Interesse. Im Calorimeter kann aber die Oxydation der Elemente meist nicht durch freien Sauerstoff, sondern nur durch Sauerstoffverbindungen, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben können, durch sogenannte Oxydationsmittel, bewirkt werden. Um die Oxydationswärme für freien Sauerstoff zu berechnen, muss man wie in dem vorstehenden Beispiel den Wärmewerth derjenigen Reactionen in Rechnung ziehen, welche das benutzte Oxydationsmittel wieder in seinen Anfangszustand zurückführen. Da nun dasselbe Oxydationsmittel in zahlreichen Fällen verschiedener Art dienen kann, wobei der Wärmewerth der Wiederherstellung stets derselbe ist, da ferner dieser Wärmewerth in der Regel auf Umwegen ermittelt und aus mehreren Gliedern zusammengesetzt werden muss, so ist es zweckmässiger, denselben für jedes Oxydationsmittel ein- für allemal zu bestimmen, um ihn einfach zu der beobachteten Oxydationswärme hinzuaddiren zu können. Nach den Daten des obigen Beispiels erzeugt die Wiederherstellung von Chlor und Wasser, durch welche der schwefligen Säure Sauerstoff zugeführt wurde, aus der dabei entstehenden Chlorwasserstofflösung eine Wärmemenge von $Q = -2(HCl, Aq) - 2(H, Cl) + (H_2, O) = -10{,}27$ Cal. für ein O. Findet man daher für die Oxydation irgend einer anderen Verbindung durch Chlor und Wasser den Wärmewerth gleich *R* für ein O, so ist der Wärmewerth der Oxydation durch freien Sauerstoff gleich $R + Q$, oder gleich $R - 10{,}27$ Cal. Dieselbe Bedeutung haben die in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellten

Calorimetrischen Constanten einiger Oxydationsmittel:

Chlor und Wasser	$Q = -10{,}27$ Cal.
Brom und Wasser	$Q = +11{,}60$ „
Jod und Wasser	$Q = +42{,}01$ „
Unterchlorige Säure in wässeriger Lösung .	$Q = -9{,}38$ „
Jodsäure wenn HJ entsteht	$Q = +14{,}21$ „
Kaliumpermanganat in Schwefelsäurelösung wenn Oxydulsalz entsteht	$Q = -13{,}90$ „
Chromsäure in Schwefelsäure verdünnt .	$Q = -10{,}14$ „
Freie Chromsäure verdünnt	$Q = -6.30$ „
Wasserstoffhyperoxyd	$Q = -23.06$ „

Bei der Oxydation von arseniger Säure in wässeriger Lösung zu Arsensäure vermittelst Jodsäure werden, wie der Versuch lehrt, für jedes aufgenommene Sauerstoffatom $R = 24{,}99$ Cal. frei. Dieselbe Oxydation, durch freien Sauerstoff vollzogen, würde daher $R + Q$ Cal. entwickeln, wobei Q nach obiger Tabelle 14,21 Cal. beträgt. Die Oxydationswärme ist also $R + Q = 24{,}99 + 14{,}21 = 39{,}20$ Cal. für je ein Atomgewicht freien Sauerstoff, oder für ein Formelgewicht arseniger Säure $(As_2O_3, Aq, O_2) = 78{,}40$ Cal. — Die Oxydation von Ferrosulfat durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung entwickelt für jedes Atomgewicht des übertragenen Sauerstoffs $R = 52{,}50$ Cal. Die Oxydationsconstante Q ist in diesem Falle negativ, d. h. die Oxydation durch freien Sauerstoff würde weniger Wärme entwickelt haben. Der gesuchte Wärmewerth ist mit Benutzung der Tabelle $R - Q = 52{,}50 - 12{,}90 = 38{,}60$ Cal. für je ein durch das Ferrosulfat aufgenommenes Atomgewicht freien Sauerstoffs.

Aehnlich ist die Bedeutung und der Zweck der folgenden

Calorimetrischen Constanten einiger Reductionsmittel:

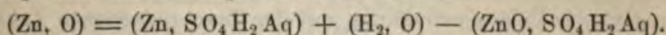
Schweflige Säure (in wässeriger Lösung) . .	$Q = -63{,}63$ Cal.
Eisenchlorür (in saurer Lösung)	$Q = -45{,}27$ „
Zinnchlorür (in saurer Lösung)	$Q = -65{,}76$ „

Diese Zahlen geben den Wärmewerth derjenigen Reactionen an, welche die betreffenden Reductionsmittel nach ihrer Anwendung wieder in den Anfangszustand zurückführen. Sie gestatten daher den Wärmewerth der Lostrennung von freiem Sauerstoff für diejenigen Verbindungen zu berechnen, welche durch eines der aufgeführten Reductionsmittel zersetzt worden sind. Die angeführten Constanten sind alle drei negativ; der Wärmewerth einer Reduction durch die genannten Stoffe ist jeweils um Q grösser, als der Wärmewerth der Lostrennung von freiem Sauerstoff. — Aus einer sauren Lösung von Quecksilberoxydul in Salpetersäure z. B. wird durch schweflige Säure metallisches Quecksilber abgeschieden; diese Reduction entwickelt für je ein Atomgewicht Sauerstoff $R = 15{,}46$ Cal. Würde der Sauerstoff in freiem Zustande abgetrennt, so wäre demnach der Wärmewerth der Zersetzung $R + Q = 15{,}46 - 63{,}63 = -48{,}17$ Cal., d. h. es würden 48,17 Cal. absorbirt.

435. Die Methode der indirecten Bestimmung von Reactionswärmen (S. 432) findet in der Thermochemie ausserordentlich mannig-

faltige Anwendungen. Es ist darum nicht überflüssig, noch an einigen Beispielen solche Anwendungen zu erläutern. Zugleich können diese Beispiele dazu dienen, die Gültigkeit der aus dem Princip der Erhaltung der Energie abgeleiteten Sätze, auf welche jene Methode gegründet ist, zu controliren.

An der *Bildung des Zinkoxydes aus Zink und Sauerstoff* kann man zeigen, dass der Wärmewerth derselben Zustandsänderung auf directem und indirectem Wege sich gleich gross ergiebt. Durch Verbrennen von Zink mit Sauerstoff im Calorimeter findet man *direct* (Zn, O) = 85,30 Cal. *Indirect* kann man sich dieselbe Verbindung dadurch hergestellt denken, dass Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, der entwickelte Wasserstoff mit dem Sauerstoff verbunden, das gebildete Wasser zu der Lösung hinzugefügt, und schliesslich die Lösung in Zinkoxyd und verdünnte Schwefelsäure zerlegt wird. Den Wärmewerth des letzteren Vorganges, negativ genommen, findet man durch Auflösen von Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure. Alle Lösungen sollen so verdünnt sein, dass das Hinzufügen von einem Moleculargewicht Wasser keine Wirkung mehr hervorbringt. Man hat alsdann:



$$(Zn, O) = (Zn, SO_4H_2Aq) + (H_2, O) - (ZnO, SO_4H_2Aq).$$

Die Beobachtung hat aber folgende Zahlenwerthe ergeben:

(Zn, SO_4H_2Aq)	$= + 37{,}73$ Cal.
(H_2, O)	$= + 68{,}36$ „
$-(ZnO, SO_4H_2Aq)$	$= - 20{,}56$ „
folglich ist (Zn, O)	$= + 85{,}53$ Cal.,

welche Zahl als identisch mit dem direct gefundenen Werthe

$$(Zn, O) = 85{,}30 \text{ Cal.}$$

betrachtet werden darf.

Das *Kaliumchlorat* ist auf *directem* und *indirectem* Wege im Calorimeter zu Kaliumchlorid und Sauerstoff *zersetzt* worden. Die *directe* Zersetzung geschah durch Erhitzen mittelst einer Wasserstoffflamme, die eine gemessene Wasserstoffmenge consumirte. Da die Verbrennungswärme des Wasserstoffs vorher bekannt war, konnte dieselbe von der gesammten an das Calorimeter abgegebenen Wärmemenge abgezogen werden. Der Rest stellt den Wärmewerth der Zerlegung des Kaliumchlorates dar. Es ergab sich auf diesem Wege: $-(KCl, O_3) = + 9{,}71$ Cal., d. h. bei der Zerlegung des Kaliumchlorates werden 9,71 Cal. frei. — Auf dem *indirecten* Wege wurde die Reduction der Chlorsäure in wässeriger Lösung durch schweflige Säure zu Chlorwasserstoff benutzt. Der gesuchte Wärmewerth lässt sich nämlich aus folgenden Theilen zusammensetzen:

1. Auflösung des Kaliumchlorates	$(KClO_3, Aq)$	$= -$	10,04 Cal.
2. Trennung in Säure und Basis	$-(KOHAq, HClO_3Aq)$	$= -$	13,76 „
3. Reduction der Chlorsäurelösung	$(HClO_3Aq, 3SO_2Aq)$	$= +$	206,32 „
4. Wiederherstellung der schwefligen Säure (Reductionsconstante, §. 434)	$-3(SO_2Aq, O)$	$= -$	190,89 „
5. Neutralisation des Chlorwasserstoffs	$(KOHAq, HClAq)$	$= +$	13,75 „
6. Ausscheidung des festen Kaliumchlorides aus der Lösung	$-(KCl, Aq)$	$= +$	4,44 „
Summe der Reductionswärmen	$-(KCl, O_3)$	$= +$	9,82 Cal.

Da durch den Vorgang 4. das Reductionsmittel wieder in seinen Anfangszustand gebracht wird, und da bei dem Vorgang 5. die Kalilösung wieder verbraucht wird, welche bei Vorgang 2. entsteht, so bleibt keine andere Veränderung übrig, als die Zerlegung des Kaliumchlorates in freien Sauerstoff (der bei Vorgang 4. entsteht) und Kaliumchlorid. Für diese Zerlegung giebt die Summe den Wärmewerth $-(KCl, O_3) = +9{,}82$ Cal., in befriedigender Uebereinstimmung mit der direct gefundenen Zahl 9,71.

Man muss an diejenigen Reactionen, deren Wärmewerth in dem Calorimeter direct gemessen werden soll, besondere Anforderungen hinsichtlich der Schnelligkeit, Vollständigkeit und Deutlichkeit des Verlaufes stellen. Daher fällt es oft schwer, geeignete Reactionen zu finden, aus denen eine gegebene Zustandsänderung, die unmittelbar im Calorimeter nicht verfolgt werden kann, sich zusammensetzen lässt. Diese Aufgabe wird jedoch wesentlich erleichtert durch den Umstand, dass nach §. 428 auch die Bestimmung des Wärmewerthes der entgegengesetzten Zustandsänderung genügt. — Von den drei verwandten Elementen Chlor, Brom und Jod verbindet sich nur das erste direct mit Wasserstoff. Will man die Bildungswärme der drei analogen Wasserstoffverbindungen vergleichen, so muss man dieselbe für Brom- und Jodwasserstoff auf indirectem Wege ermitteln. Aber auch auf indirectem Wege lässt sich die Synthese jener Verbindungen durch bekannte Reactionen nicht bequem im Calorimeter ausführen, leicht jedoch die Zerlegung derselben. Um den Wärmewerth dieser Zerlegung zu finden, kann man sich z. B. der Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Jod- oder Bromkalium bedienen. Für Jodwasserstoff setzt sich der Wärmewerth der Zersetzung in freies Jod und Wasserstoff folgendermaassen zusammen:

1. Lösung des gasförmigen Jodwasserstoffs in Wasser	(JH, Aq)	$= +$	19,21 Cal.
2. Neutralisation des Jodwasserstoffs	$(JHAq, KOHAq)$	$= +$	13,67 „
3. Ausscheidung von festem Jod durch Chlorgas	$(KJAq, Cl)$	$= +$	26,21 „
4. Zerlegung des Chlorkaliums	$-(KOHAq, HClAq)$	$= -$	13,74 „
5. Zerlegung der Chlorwasserstofflösung	$-(HCl, Aq)$	$= -$	17,31 „
6. Zerlegung des gasförmigen Chlorwasserstoffs	$-(H, Cl)$	$= -$	22,00 „
Summe der Reactionswärmen	$-(H, J)$	$= +$	6,04 Cal.

Man überzeugt sich wieder leicht, dass diese Reihe von Vorgängen nichts Anderes bewirkt, als die Trennung von Jod und Wasserstoff. Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs ist gleich dem gefundenen Werthe mit entgegengesetztem Vorzeichen. Es ist (J, H) = — 6,04 Cal.

Um unbekannte Reactionswärmen auf indirectem Wege zu ermitteln, benutzt man natürlich möglichst solche Vorgänge, deren Wärmewerth bereits bekannt ist. — Da die Jodwasserstoffsäure bei mancherlei rasch und glatt verlaufenden Vorgängen sich betheiligt, so wird die Ermittelung zahlreicher Reactionswärmen möglich, nachdem die Bildungswärme jener Verbindung bestimmt ist. Ein Ueberschuss von Jodwasserstoff zerlegt sich z. B. mit unterchloriger Säure nach folgender Gleichung: $2\,JH + ClOH = HCl + J_2 + H_2O$. Soll allein die unterchlorige Säure zersetzt bleiben, so muss das Wasser zerlegt und Jodwasserstofflösung wieder hergestellt werden. Numerisch sind die Wärmewerthe:

1. Reductionsvorgang	(ClOHAq, 2JHAq)	= + 51,40	Cal.
2. Zerlegung des Wassers . .	— (H_2, O)	= — 68,36	„
3. Bildung von Jodwasserstoff	2 (J, H)	= — 12,08	„
4. Lösung des Jodwasserstoffs	2 (JH, Aq)	= + 38,42	„
Summe der Reactionswärmen	— (ClHAq, O)	= + 9,38	Cal.

Der Wärmewerth der Bildung einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure aus Chlorwasserstofflösung und freiem Sauerstoff (d. i. die in §. 434 angeführte Constante der Oxydation durch unterchlorige Säure) ist demnach (ClHAq, O) = — 9,38 Cal.

Die Bildungswärme des Chlormonoxydes aus Chlor und Sauerstoff kann man sich folgendermaassen zusammengesetzt denken:

1. Zerlegung von Wasser	— (H_2, O)	= — 68,36	Cal.
2. Verbindung von Chlor mit Wasserstoff	2 (H, Cl)	= + 44,00	„
3. Lösung des Chlorwasserstoffs	2 (HCl, Aq)	= + 34,62	„
4. Oxydation der Lösung (s. oben)	2 (HClAq, O)	= — 18,76	„
5. Zerlegen der Lösung in Chlormonoxyd und Wasser	— (Cl_2O, Aq)	= — 9,44	„
Summe der Reactionswärmen	(Cl_2, O)	= — 17,94	Cal.

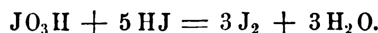
Das unter 1. erhaltene O ist unter 4. wieder verbraucht; im Endzustande ist deshalb nur noch Chlormonoxyd und Wasser vorhanden.

Durch einen Ueberschuss von unterchloriger Säure wird Jodwasserstoff zu Jodsäure oxydirt nach der Gleichung:



$$HJ + 3\,ClOH = HO_3J + 3\,HCl;$$

die Jodsäure zerlegt sich aber mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoff zu Jod und Wasser:



$$JO_3H + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Aus den Wärmewerthen dieser beiden Reactionen, die sich direct messen lassen, und aus den eben ermittelten Reactionswärmen (J, H) und (ClHAq, O) kann man den Wärmewerth sowohl der Bildung als auch der Zerlegung der Jodsäure berechnen, und dadurch indirect den Satz des §. 428 controliren. In der That wird Jodsäure, JO_3H, mit Hülfe der

ersteren Reaction durch folgende Reihe von Vorgängen aus dem Elemente J, O_3, H unter Mitwirkung von Wasser erzeugt:

1. Verbindung von Jod mit Wasserstoff . .	(J, H)	= — 6,04 Cal.
2. Lösung von Jodwasserstoff in Wasser .	(JH, Aq)	= + 19,21 „
3. Oxydation der Lösung (mittelst unterchloriger Säure, unter Berücksichtigung der Oxydationsconstante)	(JHAq, O_3)	= + 42,54 „
4. Trennung der Jodsäure von dem Wasser	— (JO_3H, Aq)	= + 2,17 „
Summe der Reactionswärmen	(J, O_3, H)	= + 57,88 Cal.

Mit Hülfe der zweiten Reaction wird die Jodsäure in ihre Elemente zerlegt, wie folgt:

1. Auflösung der Jodsäure . . .	(JO_3H, Aq)	= — 2,17 Cal.
2. Einwirkung von Jodwasserstoff	(JO_3HAq, 5 JHAq)	= + 83,33 „
3. Zerlegung des gebildeten Wassers	— 3 (H_2, O)	= — 205,08 „
4. Wiederherstellung der Jodwasserstofflösung	5 (J, H)	= — 30,20 „
	5 (JH, Aq)	= — 96,05 „
Summe der Reactionswärmen . —	(J, O_3, H)	= — 58,07 Cal.

Man findet also auf den angedeuteten Umwegen den Wärmewerth für die Bildung der Jodsäure = + 57,88 Cal. und für die Zerlegung der Jodsäure = — 58,07 Cal. Von dem Vorzeichen abgesehen, beträgt der Unterschied beider Zahlen nur 0,19 Cal. oder 0,33 Proc., d. i. nicht mehr als die unvermeidlichen Beobachtungsfehler ausmachen können. Die Wärmewerthe der beiden entgegengesetzten Vorgänge ergeben sich wirklich gleich gross, wie erwartet, bis auf das entgegengesetzte Vorzeichen.

Die aus dem Princip der Erhaltung der Energie abgeleiteten Sätze werden somit durch die angeführten Beispiele bestätigt, soweit die Bestätigung möglich ist, und diese Thatsache trägt zur allgemeinen Anerkennung des Princips ihr Theil bei. Die Zahl der zustimmenden Erfahrungen auf allen Gebieten der Naturwissenschaften ist aber so gross, dass man von vornherein schon die Gültigkeit des Princips auch auf dem Gebiete der Thermochemie voraussetzen darf, und häufig wird die Gültigkeit desselben hier als selbstverständlich angesehen. Von diesem Standpunkte beanspruchen die direct bestimmten Wärmewerthe ebenso grosses Zutrauen als die direct bestimmbaren. Das Vertrauen hängt immer wesentlich nur ab von der Zuverlässigkeit der Apparate, der Genauigkeit der Beobachtungen und von der richtigen Wahl der calorimetrisch untersuchten Reactionen. Bei den indirecten Bestimmungen kommt nur noch hinzu, dass mehrere Einzelwerthe benutzt werden, deren Fehler sich summiren. Diese Einzelwerthe müssen daher besonders sorgfältig bestimmt sein. Nun kann man manche Werthe, die häufig in die Berechnungen eingehen, wie z. B. die Bildungswärme des Wassers, des Chlorwasserstoffs etc., ein- für allemal möglichst genau bestimmen; andere oft zu benutzende Werthe, wie z. B. die Lösungs- und Neutralisationswärmen lassen sich in der Regel leicht mit hinreichender Genauigkeit ermitteln. Wo aber Zweifel über die Genauigkeit der benutzten Zahlen bleiben, da kann

man das Resultat controliren, indem man dasselbe auf verschiedenen Wegen indirect zu ermitteln sucht. Es möge noch an einem Beispiel dargelegt werden, wie sich diese Controle gestaltet. Eine Lösung von arseniger Säure lässt sich aus metallischem Arsen, Sauerstoff und Wasser im Calorimeter direct nicht darstellen; man kann aber Arsen bei Gegenwart von Wasser durch Brom, und ebenso arsenige Säure in wässeriger Lösung durch Jodsäure, zu Arsensäure oxydiren. Mit Hülfe dieser beiden Reactionen kann der gewünschte Vorgang zusammengesetzt werden, indem man sich die zweite in entgegengesetztem Sinne verlaufend denkt. Man findet unter Berücksichtigung der Constanten der benutzten Oxydationsmittel:

1. Oxydation des Arsens zu Arsensäure durch Brom in wässeriger Lösung	(As_2, O_5, Aq)	$= + 225{,}38$ Cal.
2. Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure durch Jodsäure in wässeriger Lösung, negativ zu nehmen .	$-(As_2O_3Aq, O_2)$	$= - 78{,}41$ "
Summe der Reactionswärmen . . .	(As_2, O_3, Aq)	$= + 146{,}97$ Cal.

In diese Berechnung gehen jedoch ausser den Werthen, welche für den speciellen Fall zu messen sind, noch als calorimetrische Constanten ein die Wärmewerthe der Zersetzung von Bromwasserstoff und der Bildung von Jodsäure, welche selbst nur indirect bestimmt sind. Eine Controle des Resultates ist darum erwünscht. Man erlangt dieselbe, indem man Arsen mit Chlor verbindet und das gebildete Arsentrichlorid durch Wasser zersetzt nach der Gleichung: $2\,AsCl_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,HCl$:

1. Directe Verbindung von Arsen und Chlor	$2\,(As, Cl_3)$	$= + 142{,}92$ Cal.
2. Zersetzung des Arsentrichlorids durch Wasser	$2\,(AsCl_3, Aq)$	$= + 35{,}16$ "
3. Wiederherstellung des gasförmigen Chlors	$-6\,(HCl, Aq)$	$= - 103{,}86$ "
	$-6\,(H, Cl)$	$= - 132{,}00$ "
4. Wiederherstellung des Wassers . . .	$3\,(H_2, O)$	$= + 205{,}08$ "
Summe der Reactionswärmen . . .	(As, O, Aq)	$= + 147{,}30$ Cal.

Das Resultat differirt, wie man sieht, von dem erst erhaltenen nur um 0,33 Calorien oder weniger als 3 pro Mille. Man darf daher annehmen, dass die beiden Zahlen selbst sowohl, als auch die Einzelwerthe, aus welchen sich dieselben zusammensetzen, nicht mehr von dem wahren Werthe abweichen, als jene kleine Differenz beträgt. Die Controle erstreckt sich somit nicht nur auf die Bildungswärmen des Arsenchlorürs, der Arsensäure und arsenigen Säure, sondern auch auf die Bildungswärmen des Bromwasserstoffs und der Jodsäure, die bei der ersteren Berechnung benutzt worden sind.

436. Die indirecte Bestimmung eines Wärmewerthes lässt sich stets in der Form durchführen, die im Vorangehenden entwickelt und benutzt worden ist. Sobald überhaupt die Reactionswärmen, welche man direct gemessen hat, zur Berechnung des gesuchten Wärmewerthes ausreichen,

kann man sich immer die betreffenden Reactionen (oder die entgegengesetzten Vorgänge) in solcher Reihenfolge vollzogen denken, dass im Ganzen nichts Anderes bleibt, als eben die gewünschte Zustandsänderung, und dass der Wärmewerth dieser Zustandsänderung als algebraische Summe der einzeln bestimmten Reactionswärmen erscheint. Die Principien, welche der Rechnung zu Grunde liegen, lassen sich aber noch in mancherlei anderer Form aussprechen, und häufig wird die Berechnung einfacher und übersichtlicher, wenn man dieselbe in anderer Form durchführt. Eine oft nützliche Form soll noch näher betrachtet werden. Denkt man sich die Grundgleichung des §. 432 auf drei Glieder beschränkt, so lautet dieselbe:

$$Q_{AZ} = Q_{AB} + Q_{BZ},$$

oder anders geordnet

$$Q_{AB} = Q_{BZ} - Q_{AZ},$$

d. h. mit Worten: Wenn man die Wärmewerthe zweier Vorgänge, welche ein System von zwei verschiedenen Anfangszuständen A und B zu demselben Endzustande Z bringen, von einander abzieht, so erhält man den Wärmewerth des Ueberganges aus dem ersten in den zweiten Anfangszustand.

Dieser Satz gestattet in einfachster Weise den Wärmewerth einer beliebigen Zustandsänderung, die im Calorimeter nicht verfolgt werden kann, zu bestimmen, sobald es nur möglich ist, das System in dem Calorimeter aus den beiden in Betracht kommenden Zuständen in einen und denselben wohlcharakterisirten dritten Zustand überzuführen. Zur Herbeiführung eines solchen Zustandes eignen sich besonders die energisch verlaufenden Reactionen, wie z. B. die Verbrennung. Auf die Verbrennungswärmen wird in der That jener Satz sehr häufig angewendet. — Amorpher Kohlenstoff kann nicht in Diamant umgewandelt werden, aber alle Modificationen des Kohlenstoffs verbrennen zu Kohlendioxyd. Die Verbrennungswärme ergiebt sich für ein Atomgewicht:

Amorpher Kohlenstoff (Holzkohle) . .	=	96,96 Cal.
Diamant	=	93,94 „
Der Unterschied von		3,02 Cal.

ist nach dem Gesagten der Wärmewerth für die Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs in Diamant. — Alle organischen Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff geben bei vollständiger Verbrennung dieselben Verbrennungsproducte, Kohlendioxyd und Wasser. Verbrennt man im Calorimeter isomere organische Verbindungen, und zieht die Verbrennungswärmen von einander ab, so ergiebt sich der Wärmewerth für die Umwandlung einer isomeren Verbindung in die andere, der selten direct gemessen werden kann. — Aber auch die Elemente der organischen Verbindungen können dieselben Verbrennungsproducte liefern. Zieht man die Verbrennungswärme einer Verbindung von der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Elemente ab, so erhält man den Wärmewerth der Bildung der Verbindung aus den Elementen oder kurz die Bildungswärme. Man findet z. B.:

(CH_4, O_4)		$= 211{,}93$ Cal.
$2\,(H_2, O)$	$= 136{,}72$ Cal.	
(C, O_2)	$= 96{,}96$ „	$233{,}68$ „

Die Differenz $[2\,(H_2, O) + (C, O_2)] - (CH_4, O_4) = 21{,}75$ Cal.

ist demnach gleich der Bildungswärme des Methans (C, H_4). Die Bildungswärme zahlreicher organischer Verbindungen, die im folgenden Capitel näher zu betrachten ist, wurde auf demselben Wege aus der Verbrennungswärme abgeleitet.

Sehr häufig dient auch die Auflösung in einer grossen Wassermenge zur Herstellung eines identischen Endzustandes von verschiedenen Anfangszuständen ausgehend. Denn man weiss, dass verdünnte Lösungen, welche dieselben Bestandtheile enthalten, in der Regel gleich constituirt sind, auch wenn sie auf verschiedenen Wegen entstehen. Man benutzt z. B. die Lösungswärmen eines Körpers im gasförmigen, flüssigen und festen Zustande, um daraus die Verdampfungs- und Schmelzwärme zu berechnen. Es ist die Lösungswärme des Schwefeldioxydes:

gasförmig . . . . $(SO_2\,\text{gasf.}, Aq) = 7{,}70$ Cal.
zur Flüssigkeit condensirt . . . . . . $(SO_2\,\text{fl.}, Aq) = 1{,}50$ „

Daher ist der Wärmewerth der Condensation . . . . $= 6{,}20$ Cal.

Oder es beträgt die Lösungswärme der gewöhnlichen Phosphorsäure:

krystallisirt . . . . $(PO_3H_4\,\text{kryst.}, Aq) = +\,2{,}69$ Cal.
flüssig (geschmolzen) . . . . . $(PO_3H_4\,\text{fl.}, Aq) = +\,5{,}21$ „

Die Schmelzwärme der Phosphorsäure ist also $= -\,2{,}52$ Cal.

Besonders häufig wird aus der Lösungswärme der Wärmewerth der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen mit Wasser, von Hydraten und Krystallwasserverbindungen, berechnet. Man findet die Lösungswärme in Wasser:

für Schwefeltrioxyd . . . . $(SO_3, Aq) = 39{,}17$ Cal.
für Schwefelsäure (flüssig) . . . . $(SO_4H_2, Aq) = 17{,}85$ „

Daher ist der Wärmewerth der Hydratbildung $(SO_3, H_2O = 21{,}32$ Cal.

da $(SO_3, Aq) - (SO_4H_2, Aq) = (SO_3, H_2O)$ sein muss.

Die Lösungswärme von

wasserfreiem Kupfersulfat ist $(CuSO_4, Aq) = +\,15{,}80$ Cal.
Kupfervitriol . . . . . . $(CuSO_4 + 5\,H_2O, Aq) = -\,2{,}75$ „

Daher ist $(CuSO_4, Aq) - (CuSO_4 + 5\,H_2O, Aq)$
$= (CuSO_4, 5\,H_2O) = +\,18{,}55$ Cal.

der Wärmewerth der Bindung des Krystallwassers.

Man kann selbstverständlich jede andere Reaction in derselben Weise benutzen, wie die Verbrennung oder die Auflösung, wenn man nur weiss, dass dieselbe geeignet ist, einen identischen Endzustand herzustellen. Es beträgt z. B. der Wärmewerth der Zersetzung von Calciumcarbonat durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure:

für Aragonit . . . . . 5,95 Cal. } für $CaCO_3$.
für Kalkspath . . . . . 4,63 „ }

Die Umwandlung von Aragonit in Kalkspath muss daher 1,33 Cal. entwickeln. — In dem vorangehenden Paragraphen wurde der Wärmewerth der Oxydation von Arsen zu arseniger Säure als Differenz der Wärmewerthe der Oxydation von Arsen und von arseniger Säure zu Arsensäure erhalten, welches Resultat aus dem jetzt in Rede stehenden Satze unmittelbar sich ergiebt. Das Resultat muss nothwendig dasselbe sein, da alle die entwickelten Sätze immer nur dasselbe Princip der Erhaltung der Energie in anderer Form aussprechen. Das Dargelegte wird genügen, um zu zeigen, wie man zu denjenigen Formen gelangt, welche sich in der Thermochemie nützlich erweisen, und um zu lehren, wie man diejenige Form findet, welche in einem gegebenen Falle am bequemsten zur Anwendung ist.

437. Die unmittelbaren Ergebnisse calorimetrischer Messungen sind in der Regel für die Thermochemie nicht verwerthbar. Denn die nächsten Schritte, welche davon ausgehend zu neuen Aufschlüssen über das Wesen der chemischen Vorgänge führen sollen, müssen auf inductivem Wege geschehen, durch Vergleichung der Wärmewerthe analoger Vorgänge unter Berücksichtigung der chemischen Eigenschaften der betheiligten Stoffe. Eine solche Vergleichung könnte aber nicht fruchtbringend sein, wenn man sie auf diejenigen Vorgänge beschränken wollte, welche unter den im Calorimeter realisirbaren beschränkten Umständen wirklich stattfinden. Nur wenige der Reactionen, deren Wärmewerth direct gemessen werden kann, lassen sich auf eine hinlängliche Anzahl analoger Verbindungen ausdehnen, um eine erfolgreiche Vergleichung zu ermöglichen. Nur etwa die Neutralisations- und die Lösungswärmen haben unmittelbar allgemeinere Schlussfolgerungen zu ziehen gestattet. Dagegen vollziehen sich sehr viele wichtige Reactionen, wie z. B. die Bildung der Sauerstoff- oder der Chlorverbindungen, nur bei einem Theile der Elemente direct und unter Umständen, welche calorimetrische Messungen zulassen, bei einem anderen Theile nicht. Eine durchgreifende Vergleichung bietet aber gerade für solche analoge Vorgänge, die sich nicht alle direct hervorrufen lassen, besonderes Interesse, und dabei ist man nothwendig auf die indirect ermittelten, berechneten Wärmewerthe angewiesen.

Ferner sind selbst die analogen calorimetrisch messbaren Reactionen nicht immer ohne Weiteres vergleichbar. Die Neutralisationswärme von verdünnter Schwefelsäure mit Barytwasser und mit Magnesia darf nicht unmittelbar verglichen werden, da im einen Falle ein unlösliches, im anderen ein lösliches Salz entsteht, und da man weiss, dass ein fester Körper bei dem Uebergange in den flüssigen oder gelösten Zustand seinen Energieinhalt ändert. Zur Vergleichung müsste man entweder für gelöstes Baryumsulfat oder für festes Magnesiumsulfat die Neutralisationswärme indirect bestimmen. — Gleiches gilt für die Verbrennung einer festen und einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung. Dem Unterschied des Aggregatzustandes entspricht an und für sich schon eine Energiedifferenz, welche in den Verbrennungswärmen enthalten ist. Um die letzteren vergleichbar zu machen, muss entweder die eine auf den gasförmigen, oder die andere auf den festen Zustand reducirt werden.

Die Kenntniss der Lösungswärmen, der Schmelz- und Verdampfungswärmen setzt uns nach den vorangehenden Paragraphen

in den Stand, die Wärmewerthe zu vergleichender Vorgänge auf gleichen Aggregatzustand zu reduciren. Die allgemeine Regel, nach welcher diese Reduction auszuführen ist, lässt sich so zusammenfassen: Wenn der Wärmewerth einer Reaction für bestimmte Zustände der betheiligten Stoffe bekannt ist und es soll die Reactionswärme für gewisse andere Zustände derjenigen Stoffe, welche vor der Reaction vorhanden sind, berechnet werden, so hat man den Wärmewerth der Ueberführung aus dem alten in den neuen Zustand von der bekannten Reactionswärme abzuziehen (falls derselbe positiv ist); soll dagegen der Zustand der Reactionsproducte ein anderer sein, so ist der Wärmewerth der Zustandsänderung zu der ursprünglichen Reactionswärme hinzu zu addiren.

Ferner können nach der in §. 430 entwickelten Beziehung Wärmewerthe für vergleichbare Temperaturen berechnet werden. Endlich lässt sich nach §. 425 die Differenz der mechanischen Energie berücksichtigen, wenn die betrachteten Vorgänge von erheblichen Volumänderungen begleitet sind und unter Druck stattfinden. Die Wärmewerthe nur solcher Vorgänge sind vergleichbar, für welche die Volumänderung unter gleichem Drucke gleich gross ist. Wo dies nicht der Fall, muss eine Correction eintreten. Da das Interesse wesentlich nur auf die chemische Energie gerichtet ist, so ist es am zweckmässigsten, den Einfluss der mechanischen Energie ganz zu eliminiren, indem man den Wärmewerth für die betreffenden Vorgänge unter constantem Volum berechnet. Die Correction kommt nach §. 425 allein in Betracht, wenn Gase entwickelt oder absorbirt werden.

Der Wärmewerth eines jeden chemischen Vorganges setzt sich im Allgemeinen aus einer Reihe von Energiedifferenzen zusammen, welche den Aenderungen in der Anordnung der Atome und der Molecüle entspringen. Der eigentlich chemische Vorgang ist stets von Vorgängen anderer Art begleitet, die uns im Einzelnen vielfach unbekannt sind. Um den störenden Einfluss derselben zu eliminiren, steht uns kein anderes Mittel zu Gebote, als die Zurückführung der verglichenen Wärmewerthe auf solche ideale Vorgänge, bei welchen Anfangs- und Endzustand der reagirenden Stoffe möglichst gleichartig sind.

438. Die Aufgabe der Calorimetrie ist demnach eine sehr grosse. Nicht nur soll dieselbe überhaupt für die mannigfaltigsten wirklichen und fingirten Vorgänge die Wärmewerthe ermitteln, sondern auch noch jeden Wärmewerth für bestimmte Anfangs- und Endzustände der betheiligten Stoffe. Die Aufgabe wäre vollständig gelöst, wenn für jedes Element die Wärmewerthe der Umwandlung aus einem Normalzustande in die verschiedenen möglichen Modificationen und Aggregatzustände, und für jede Verbindung in jedem möglichen Zustande derselben der Wärmewerth der Bildung aus den in ihrem Normalzustande befindlichen Elementen bekannt wäre. Unter dieser Voraussetzung könnte man sich jede beliebige Reaction aus zwei idealen Vorgängen von bekanntem Wärmewerth zusammengesetzt denken, nämlich aus der Zerlegung und Ueberführung der anfänglich vorhandenen Stoffe in die Elemente im Normalzustande und aus der Bildung der neuen Verbindungen aus diesen Elementen. Die

gesuchte Reactionswärme wird dann die algebraische Summe der Wärmewerthe dieser beiden Vorgänge (§. 432).

Da demnach aus den Bildungswärmen leicht jeder andere Wärmewerth, welcher für irgend eine thermochemische Betrachtung von Interesse ist, abgeleitet werden kann, und da wir auch sonst gewöhnt sind, die Eigenschaften der chemischen Verbindungen auf die Elemente zurückzuführen, so wird in der Regel aus dem unmittelbaren Ergebniss der calorimetrischen Messungen zunächst die Bildungswärme der untersuchten Verbindungen berechnet. In dem speciellen Theile dieses Lehrbuchs findet man für zahlreiche Verbindungen den numerischen Werth der Bildungswärme aufgeführt, soweit dieselbe bisher bekannt ist. In dem folgenden Capitel wird gezeigt werden, welche allgemeinere Beziehungen dieser Werthe zu den chemischen Eigenschaften sich erkennen lassen.

439. Die Bildungswärme einer Verbindung kann berechnet werden, sobald die Verbindung im Calorimeter gebildet oder zerlegt worden ist durch irgend eine Reaction, an welcher ausser der Verbindung selbst nur noch deren Elementarbestandtheile oder andere Verbindungen mit schon bekannter Bildungswärme theilnehmen. Einer solchen Reaction muss jede Verbindung unterworfen werden, wenn man Aufschluss haben will über ihre Bildungswärme oder über den Wärmewerth irgend eines anderen chemischen Vorganges, an welchem dieselbe betheiligt ist. Welche Reaction zu der calorimetrischen Messung benutzt wird, richtet sich nach den chemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Verbindung.

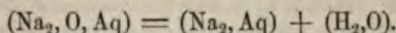
Am einfachsten lässt sich die Bildungswärme derjenigen Verbindungen bestimmen, welche unmittelbar aus den Elementen im Calorimeter entstehen können, und unter diesen sind die wichtigsten diejenigen einfachen Verbindungen, welche auch bei anderen Reactionen häufig gebildet oder zersetzt werden, vor Allem Wasser, Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Die Bildungswärmen dieser Stoffe dienen ungemein häufig bei der Berechnung der Bildungswärme anderer Verbindungen und müssen darum mit besonderer Sorgfalt bestimmt sein. Ausserdem hat man nur in wenigen Fällen die Bildungswärme mit Vortheil direct ermitteln können, so z. B. für einige Chlorverbindungen, wie Chlorschwefel, SCl_2, Tellurchlorid, $TeCl_4$, Arsentrichlorid, $AsCl_3$, Wismuthtrichlorid, $BiCl_3$, etc.

Für die grösste Mehrzahl aller überhaupt untersuchten Verbindungen hat man die Bildungswärme indirect gemessen, indem man dieselben aus anderen Verbindungen mit schon bekannter Bildungswärme erzeugte oder in solche zerlegte. In sehr vielen Fällen hat die Verbrennung zu diesem Zwecke gedient, wenn die Verbrennungsproducte Wasser und Kohlendioxyd waren. Zahlreiche organische aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Verbindungen sind mit Sauerstoff in dem Calorimeter verbrannt worden, um aus der Verbrennungswärme die Bildungswärme abzuleiten (§. 436), ebenso Schwefelverbindungen, bei deren Verbrennung Schwefeldioxyd als Product auftrat, z. B. Schwefelkohlenstoff oder Kohlenoxysulfid; ferner Stickstoffverbindungen, aus welchen freier Stickstoff sich abschied, z. B. Ammoniak, Cyanwasserstoff oder Cyangas. Auch viele organische Chlorverbindungen konnten durch Verbrennung untersucht werden, wenn man nur eventuell durch Zusatz

von Wasserstoff dafür sorgte, dass alles Chlor als Chlorwasserstoff sich ausschied, z. B. Chlormethyl, Kohlenstofftetrachlorid etc.

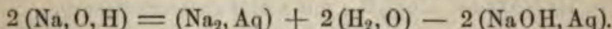
Die Verbrennung ist jedoch die einzige Reaction auf trockenem Wege, welche in grösserem Umfange calorimetrisch verwerthbar ist. Fast alle anderen Reactionen, welche man zu calorimetrischen Messungen geeignet befunden hat, vollziehen sich in wässeriger Lösung; sie geben unmittelbar den Wärmewerth der Bildung gelöster Verbindungen aus gelösten Bestandtheilen. Um daraus die Bildungswärme der trockenen Verbindungen zu erhalten, muss man die Lösungswärme der Bestandtheile hinzuaddiren und die Lösungswärme der Verbindungen abziehen (falls diese Lösungswärmen positiv sind). — Die Lösungswärme spielt daher bei den calorimetrischen Messungen eine grosse Rolle und für sehr viele Verbindungen hat man dieselbe gemessen (§. 448), um für weitere Berechnungen davon Gebrauch zu machen.

Wenn nun Lösungen in Betracht kommen dürfen, gelingt es leicht, für jedes Element eine geeignete Reaction aufzufinden, durch welche dasselbe in eine seiner Verbindungen übergeführt oder daraus abgeschieden wird. Die Alkalimetalle z. B. zersetzen das Wasser unter Wasserstoffentwickelung, indem sich Lösungen ihrer Hydroxyde bilden. Addirt man zu dem Wärmewerth dieser Reaction, z. B. zu (Na_2, Aq), die Bildungswärme des zersetzten Wassers, so erhält man den Wärmewerth der Bildung der Lösung aus dem Metall, Sauerstoff und Wasser; denn es ist:



$$(Na_2, O, Aq) = (Na_2, Aq) + (H_2, O).$$

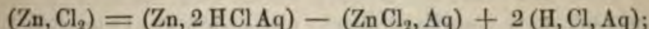
Davon hat man nur noch die Lösungswärme des Natriumoxydes abzuziehen, um die Bildungswärme desselben in festem Zustande zu erhalten. Addirt man zu jenem Wärmewerth die Bildungswärme von zwei Moleculargewichten Wasser und zieht die Lösungswärme des Natriumhydroxydes ab, so erhält man die Bildungswärme des festen Hydroxydes:



$$2\,(Na, O, H) = (Na_2, Aq) + 2\,(H_2, O) - 2\,(NaOH, Aq).$$

Auf diesem Wege sind die Oxyde und Hydroxyde von Lithium, Natrium und Kalium, wie auch von Calcium und Strontium calorimetrisch untersucht worden.

Für andere Metalle hat man in analoger Weise den Wärmewerth der Auflösung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure bestimmt und daraus die Bildungswärme der festen Chloride abgeleitet. Man hat z. B.:



$$(Zn, Cl_2) = (Zn, 2\,HCl\,Aq) - (ZnCl_2, Aq) + 2\,(H, Cl, Aq);$$

denn wenn man Zink in Chlorwasserstoffsäure auflöst, aus der Lösung das gebildete Zinkchlorid herausnimmt und den entwickelten Wasserstoff mit Chlor und dem Lösungswasser wieder zu Chlorwasserstofflösung vereinigt, so ist im Ganzen nichts geschehen als die Bildung von festem Zinkchlorid aus Zink und Chlor. — Auf dieselbe Art konnten die Chloride vieler Metalle, des Magnesiums, des Aluminiums, des Eisens, des Mangans etc. untersucht werden.

Bei wieder anderen Elementen, welche nicht durch solche einfache Reactionen in dem Calorimeter in eine Verbindung übergeführt werden können, dienen oft die Oxydations- und Reductionsmittel, um die Bildungs-

[illegible] zu erhalten. Arsen kann durch Brom bei Gegenwart [illegible] zu Arsensäure oxydirt werden und aus dem Wärmewerth dieser Reaction [illegible] mit Benutzung der Oxydationsconstante des [illegible] Bildungswärme der Säurelösung (As_2, O_5, Aq) und weiter [illegible] Bildungswärme des festen Arsenpent[illegible] — [illegible] Quecksilberoxydul in verdünnter Salpetersäure [illegible] vermittelst einer Lösung von schwefliger Säure [illegible] Quecksilber, so ergiebt sich mit Rücksicht auf die [illegible] Säure die Bildungswärme der Lösung [illegible] Salpetersäure $(Hg_2 O, 2 NO_3 H Aq)$, und wenn [illegible] in der Säure abgezogen [illegible] Quecksilberoxyduls (Hg_2, O).

[illegible] Verbindung eines Elementes [illegible] von dem Elemente selbst auszugehen, [illegible] Verbindungen desselben Elementes [illegible] diese Verbindungen mit der ersteren in [illegible]. Nachdem z. B. die Bildungswärme des [illegible] braucht man nur die wässerige Lösung derselben [illegible] zu oxydiren und die Lösungswärme [illegible] des Schwefeltrioxydes [illegible] dieser Verbindungen von den [illegible]. — Ebenso kann man die Bildungswärme [illegible] man dieselbe in wässeriger Lösung [illegible] Zersetzung des Arsentrichlorides mit Wasser [illegible] Bildungswärme der gelösten Arsensäure [illegible] ist. — Aus der Bildungswärme des [illegible] Bildungswärme des Chlorkaliums ableiten, [illegible] den Wärmewerth dieser Reaction [illegible] Bildungswärme des Zinkchlorides [illegible] ebenfalls durch Neutralisation [illegible].

[illegible] Beziehung der [illegible] der Säure und des [illegible] Bildungswärmen zu berechnen gestattet, wenn [illegible] Bildungswärmen von Salzen [illegible] Neutralisationswärme [illegible].

[illegible] Bildungswärme bestimmt werden soll, können zu [illegible] in Beziehung gesetzt werden, [illegible]. Es kann z. B. [illegible] oder Zink [illegible]. Der Wärmewerth dieser Reactionen ist gleich dem Unterschiede der Bildungswärmen der betheiligten Verbindungen. Wenn nun die Bildungswärme des [illegible] oder des Zinkchlorides bekannt ist, so lässt sich mit Hülfe jener Reactionen die Bildungswärme des [illegible] oder des [illegible] bestimmen. Durch [illegible] können aus vielen löslichen Metallsalzen, z. B. aus [illegible] die betreffenden Carbonate gefällt werden, und wenn einmal die Bildungswärme des betheiligten Natriumsalzes und der zersetzten Metallsalze bekannt ist, so kann mit Hülfe die-

ser Reaction die Bildungswärme einer Reihe von Carbonaten ermittelt werden etc.

Sehr häufig haben solche analoge Reactionen gedient, um die Bildungswärme analoger Verbindungen auf entsprechendem Wege zu erforschen. Aber oft auch müssen bei eigenartigen Verbindungen besondere Reactionen aufgesucht werden, welche in dem speciellen Falle die Bildungswärme zu bestimmen erlauben. Jede der verschiedenen Säuren des Schwefels z. B. ist durch eine andere Reaction in dem Calorimeter auf ihre Bildungswärme untersucht worden. Schwefeldioxyd wurde direct durch Verbrennung von Schwefel erzeugt, und schweflige Säure durch Auflösen in Wasser; Schwefelsäure in wässeriger Lösung wurde durch Oxydation von schwefliger Säure hergestellt; unterschweflige Säure wurde durch unterchlorige Säure in Schwefelsäure übergeführt, das Kaliumsalz der Dithionsäure durch Erhitzen in Kaliumsulfat und Schwefeldioxyd zerlegt und das Natriumsalz der Tetrathionsäure durch Oxydation des Natriumsalzes der unterschwefligen Säure vermittelst Jod erzeugt.

Es kann hier nicht im Einzelnen verfolgt werden, welche Wärmewerthe man direct gemessen hat und aus welchen Gründen, und wie man andere Werthe daraus zum Zwecke weiterer Vergleichung hat ableiten können. Die Andeutungen über die eingeschlagenen Wege genügen für den, der dieselben näher verfolgen will. Es kann aber auch nicht die Absicht sein, alle numerischen Ergebnisse zusammenzustellen und zu besprechen, welche die Calorimetrie bis heute zu Tage gefördert hat oder welche für die Chemie irgend ein Interesse haben. Nur die wichtigeren Resultate von allgemeinerer Bedeutung, welche man abgeleitet hat, sollen im folgenden Capitel betrachtet werden, begleitet von solchen Zahlenangaben, welche geeignet sind, jene Resultate zu erläutern und zu beweisen.

Uebersicht der chemisch wichtigen Resultate calorimetrischer Messungen.

---

440. Die vergleichende Betrachtung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen muss bei der Wärmecapacität verschiedener Stoffe beginnen, welche in mehrfacher Beziehung für die Chemie von Interesse ist.

Die Wärmecapacität eines Körpers bei der Temperatur t ist diejenige Wärmemenge, welche der Körper aufnehmen muss, um sich von t auf $t + 1$ Grad zu erwärmen. Die specifische Wärme giebt an, wie viel mal die Wärmecapacität einer gegebenen Menge eines Stoffes grösser ist, als die Wärmecapacität einer gleich grossen Wassermenge bei 0^0. Da die Wärmecapacität der Gewichtseinheit Wasser bei 0^0 als Einheit der Wärmemenge dient, so ist die specifische Wärme eines Stoffes zugleich die Wärmecapacität der Gewichtseinheit desselben (in kleinen Calorien ausgedrückt, §. 413).

Um die Wärmecapacität eines Körpers zu erfahren, misst man entweder die Wärmemenge, welche der Körper an ein Calorimeter abgiebt, während er sich um ein bekanntes Temperaturintervall abkühlt, oder man führt demselben eine gemessene Wärmemenge zu, und beobachtet die hierdurch bewirkte Temperaturerhöhung. Die bei solchen Messungen in Betracht kommende Temperaturdifferenz beträgt stets mehrere Grade. Wenn nun die Wärmecapacität c constant angenommen werden könnte, so wäre die gemessene Wärmemenge $W = c\,(t - t_0)$, wenn mit t_0 und t die niedrigste und die höchste Temperatur bezeichnet werden; daraus würde dann einfach die gesuchte Wärmecapacität $c = W/(t - t_0)$ sich ergeben. Da aber im Allgemeinen die Wärmecapacität mit der Temperatur sich ändert, so stellt dieser Bruch nur die mittlere Wärmecapacität in dem Intervall zwischen t_0 und t dar. Diese mittlere Wärmecapacität wird allerdings in den meisten Fällen weiteren Betrachtungen zu Grunde gelegt (vergl. §. 414). Genauer jedoch ist $W = \int_{t_0}^{t} c \, . \, dt$, und die Wärmecapacität bei t Grad ergiebt sich daraus gleich $c_t = d\,W/dt$. — Sei nun der Einfachheit halber angenommen, dass die niedrigere Beobachtungstemperatur 0^0 betrage. Die gemessenen Wärmemengen, W, welche zur Erwärmung eines Körpers von 0^0 auf die beliebige Temperatur t nöthig sind, können erfahrungsmässig durch einen Ausdruck von der Form:

$$W = A \, . \, t + B \, . \, t^2 + C \, . \, t^3 + \cdots$$

dargestellt werden, worin $A, B, C\dots$ Constanten sind, die aus den angestellten Beobachtungen berechnet werden müssen. Die wahre Wärmecapacität bei t^0 wird dann durch die Formel gegeben:

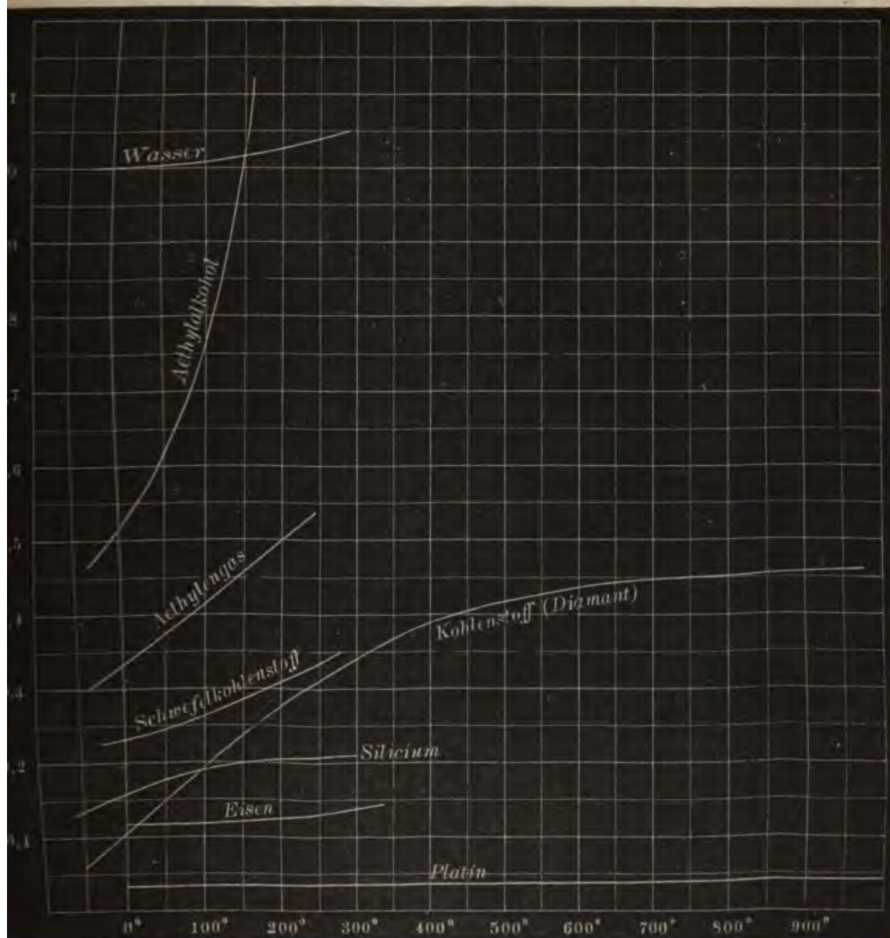
$$c_t = dW/dt = A + \tfrac{1}{2}Bt + \tfrac{1}{3}Ct^2 + \cdots,$$

die mittlere Wärmecapacität zwischen 0 und t^0 dagegen durch die Formel:

$$c = W/t = A + B.t + C.t^2 + \cdots$$

Die folgende Tafel zeigt in graphischer Darstellung die Abhängigkeit der Wärmecapacität von der Temperatur für einige Substanzen, welche

Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur.



in weiteren Grenzen untersucht sind. Die Abscissen bedeuten die Temperatur, die Ordinaten die Wärmecapacität für die Gewichtseinheit (specifische Wärme) der genannten Substanzen.

Wäre die specifische Wärme von der Temperatur unabhängig, so müsste dieselbe durch gerade horizontale Linien dargestellt werden. Solche Unabhängigkeit hat man aber nur bei den schwer verdichtbaren gasförmigen Elementen, z. B. bei Wasserstoff und der atmosphärischen Luft beobachtet. Bei allen anderen Stoffen scheint die specifische Wärme mit steigender Temperatur zuzunehmen [wenn man von einer kleinen Abnahme bis zu einem Minimum, wie sie sich wahrscheinlich bei dem Wasser zeigt (§. 414), absieht]. Das Beispiel des Aethylens zeigt in der Tafel, dass die Zunahme bei zusammengesetzten Gasen und Dämpfen recht beträchtlich werden kann. Doch ändert sich die specifische Wärme im Allgemeinen bei Gasen und Dämpfen am wenigsten rasch. Unter den in der Tafel verzeichneten Stoffen zeigt der Alkohol die stärkste Zunahme, und im flüssigen Zustande scheint die Veränderlichkeit der specifischen Wärme überhaupt am grössten zu sein. Man sieht dieselbe für die beiden anderen verzeichneten Flüssigkeiten, Wasser und Schwefelkohlenstoff, gleichfalls rascher zunehmen, als für feste Körper von normalem Verhalten, z. B. für Eisen oder für Platin. Einige feste Körper machen jedoch eine Ausnahme, die bereits früher zu erwähnen war (§. 98). Die Tafel verdeutlicht das abnorme Verhalten an dem Beispiel des Kohlenstoffs und des Siliciums. Man sieht, dass die specifische Wärme dieser Elemente anfänglich sehr stark zunimmt, viel stärker als die specifische Wärme des Eisens und Platins oder selbst des Wassers und Schwefelkohlenstoffs. Während aber für die genannten anderen Substanzen die Zunahme mit steigender Temperatur grösser wird, wächst die specifische Wärme des Kohlenstoffs und Siliciums bei höheren Temperaturen langsamer. Die darstellenden Curven sind nach unten gekrümmt, statt nach oben, und gehen bei höheren Temperaturen in langsamer ansteigende gerade Linien über, d. h. bei höheren Temperaturen verschwindet das abweichende Verhalten. Es ändert sich die specifische Wärme des Siliciums von circa 150^0, diejenige des Kohlenstoffs etwa von 600^0 an in derselben Weise allmälig, wie bei anderen festen Körpern. Man schliesst daraus, dass diese Elemente erst bei jenen höheren Temperaturen mit anderen festen Körpern in Bezug auf ihre specifische Wärme vergleichbar werden (§. 98).

Die Ursache des abnormen Verhaltens der specifischen Wärme einzelner Stoffe bei steigender Temperatur ist vermuthlich darin zu suchen, dass mit der Erwärmung zugleich Veränderungen in der Constitution oder der Aggregation jener Stoffe eintreten. Die Natur solcher Aenderungen bleibt gewöhnlich unbekannt. Man hat aber constatiren können, dass die specifische Wärme auffallend grösser wird, wenn ein Stoff beim Erwärmen wahrnehmbare Veränderungen erleidet, z. B. wenn vor dem Schmelzen schon langsames Erweichen eintritt, wie bei Phosphor oder bei amorphem Selen, oder wenn eine Modification in die andere übergeht, wie bei dem Schwefel. Die Nähe derjenigen Temperaturen, bei welchen solche Vorgänge stattfinden, muss vermieden werden, wenn man vergleichbare specifische Wärmen bestimmen will.

441. In den verschiedenen Aggregatzuständen ist die specifische Wärme eines und desselben Stoffes ungleich gross. Die folgende Zusammenstellung zeigt an einigen Beispielen die beobachteten Unterschiede.

Substanz	Specifische Wärme		
	fest	flüssig	gasförmig
Brom	0,084	0,106	0.055
Jod	0,054	0,108	0,035
Phosphor	0,183	0,204	—
Quecksilber	0,031	0,033	0,025
Blei	0,031	0,040	—
Wasser	0,504	1,000	0,480
Schwefelkohlenstoff	—	0,235	0,154
Naphtalin	0,320	0,428	—
Kaliumnitrat	0,239	0,322	—

Die angeführten Zahlen bedeuten die mittleren specifischen Wärmen für diejenigen Temperaturen, für welche die genannten Stoffe unter gewöhnlichen Umständen den betreffenden Zustand annehmen. Da zur Verflüssigung eines festen Körpers stets erhöhte Temperatur nöthig ist, so war zu erwarten, dass man im flüssigen Zustande grössere specifische Wärmen finden werde als im festen, was die Zusammenstellung ohne Ausnahme bestätigt. Wenn aber bei weiterer Temperatursteigerung Gaszustand eintritt, so wird stets die specifische Wärme wieder kleiner. Daraus geht hervor, dass der Unterschied nicht allein von der gesteigerten Temperatur, sondern wesentlich von dem veränderten Aggregatzustande bedingt wird.

Im flüssigen Zustande erfordert die Erwärmung vermuthlich deshalb am meisten Energie, weil sie von complicirteren Vorgängen begleitet ist, als im festen und gasförmigen Zustande. Daher rührt es ohne Zweifel, dass man bisher nur für feste und für gasförmige Stoffe Gesetzmässigkeiten bezüglich der specifischen Wärme hat auffinden können.

442. Man darf annehmen, dass die specifische Wärme fester Körper wesentlich nur von der chemischen Zusammensetzung abhänge. Verschiedene Modificationen eines Stoffes zeigen allerdings zuweilen kleine Unterschiede. So ist z. B. die specifische Wärme des krystallisirten Arsens 0,083, diejenige des amorphen Arsens 0,0758 gefunden worden; die specifische Wärme des Diamants ist bei 10⁰ 0,113, des Graphits 0,160. Andere Stoffe zeigen dagegen in ihren verschiedenen Modificationen merklich gleiche specifische Wärme, z. B. Kalkspath und Aragonit, Rutil und Brookit (Titansäure) etc. Im Allgemeinen sind die beobachteten Unterschiede so klein, dass sie die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten nicht stören, zumal diese Gesetzmässigkeiten überhaupt nur angenäherte Gültigkeit beanspruchen können. Denn für die meisten Stoffe kann nur die mittlere specifische Wärme für ein willkürlich gewähltes Temperaturintervall zur Vergleichung benutzt werden, ohne dass man völliger Vergleichbarkeit sicher wäre.

Die wichtigste Gesetzmässigkeit bezüglich der specifischen Wärme fester Körper ist das Dulong-Petit'sche Gesetz. Dasselbe sagt aus, dass die sogenannte Atomwärme aller Elemente im festen Zustande bei vergleichbaren Temperaturen annähernd gleich gross sei. Unter der Atomwärme versteht man die Wärmecapacität eines Atomgewichts des betreffenden Elementes, d. h. also das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht. Das Dulong-Petit'sche Gesetz wurde bereits früher (§§. 95 ff., 118) erwähnt, da es zur Auswahl der Atomgewichte benutzt wird. Dort ist auch schon erörtert worden, in welchem Umfange und mit welcher Annäherung das Gesetz gültig ist.

Weitere Gesetzmässigkeiten beziehen sich auf die specifische Wärme fester Verbindungen. Diese lassen sich in dem Satze zusammenfassen, dass die Molecularwärme einer Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen ihrer Elemente sei. Als Molecularwärme bezeichnet man kurz die Wärmecapacität eines Moleculargewichts (oder Formelgewichts) einer Verbindung, d. h. das Product aus der specifischen Wärme in das Molecular- (oder Formel-) Gewicht. — Für die meisten Verbindungen kennt man, wie für die Elemente, nur die mittlere specifische Wärme bei Temperaturen zwischen 0 und 100°, und darf daher wegen der möglicherweise mangelhaften Vergleichbarkeit nur annähernde Gültigkeit des aufgestellten Gesetzes erwarten. — Die Atomwärme derjenigen Elemente, welche im festen Zustande bekannt sind und in jenen Temperaturgrenzen dem Dulong-Petit'schen Gesetze gehorchen, beträgt nach §. 97 näherungsweise 6,4 (in kleinen Calorien). Die Molecularwärme einer Verbindung, welche nur solche Elemente enthält, und zwar im ganzen *n* Atomgewichte in einem Moleculargewicht, müsste nach dem obigen Satze annähernd gleich *n* mal 6,4 sein. Dies trifft z. B. für die folgenden Verbindungen zu:

	Molecularwärme		Molecularwärme
NaJ	13,0 = 2 mal 6,5	CuJ	13,0 = 2 mal 6,5
KaBr	13,3 = 2 „ 6,6	PbJ_2	19,6 = 3 „ 6,5
AgBr	13,8 = 2 „ 6,9	$CoAs_2$	19,2 = 3 „ 6,4

Dieselbe Gesetzmässigkeit hat man auch für Metalllegirungen constatirt, die weit genug von ihrem Schmelzpunkte untersucht wurden, z. B.: BiSn : 12,8 = 2 mal 6,4, $BiSn_2Sb$: 26,2 = 4 mal 6,5 etc.

Verhältnissmässig wenige Verbindungen enthalten ausschliesslich Elemente, welche den genannten Bedingungen genügen. Nun wurde in §. 98 gesagt, dass man für manche Elemente das Dulong-Petit'sche Gesetz noch gültig erachtet, deren Atomwärme beträchtlich kleiner ist als 6,4, z. B. für den Schwefel mit der Atomwärme 5,4. Die Molecularwärme der Verbindungen solcher Elemente ist in der Regel auch kleiner als *n* mal 6,4; man fand z. B. für einige Schwefelverbindungen:

	Molecularwärme	*n* mal 6,4	Summe der Atomwärmen
FeS . . .	11,9	12,8	11,8
FeS_2 . . .	15,4	19,2	17,2
ZnS . . .	11,7	12,8	11,8
Ag_2S . . .	18,5	19,2	18,2
Bi_2S_3 . . .	31,0	32,0	31,0

Die Molecularwärme ist in allen diesen Beispielen kleiner als $n$mal 6,4; sie nähert sich mehr der Summe der Atomwärmen, welche unter der Voraussetzung berechnet ist, dass die Atomwärme des Schwefels 5,4, diejenige der übrigen Elemente 6,4 sei. Daraus schliesst man, dass der Schwefel auch in seinen Verbindungen, wie im freien Zustande, kleinere Atomwärme besitze, als die meisten anderen starren Elemente. — Man kann leider nicht direct prüfen, ob dasselbe für andere Elemente gilt, welche im freien Zustande noch kleinere Atomwärme haben als der Schwefel, namentlich für Kohlenstoff und Silicium. Die untersuchten Verbindungen dieser Elemente enthalten alle noch andere Bestandtheile, wie Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, deren Atomwärme im festen Zustande direct gar nicht gemessen werden kann.

Weitere Erfahrungen deuten aber zunächst darauf hin, dass dasselbe Element in verschiedenen Verbindungen gleich grosse Atomwärme habe, auch wo die Atomwärme der freien Elemente nicht bekannt ist. Man beobachtet bei analog zusammengesetzten, namentlich isomorphen Verbindungen näherungsweise gleich grosse Molecularwärme, z. B. bei den Kohlensäuresalzen:

$CaCO_3$ . . .	Molecularwärme	= 21,0
$SrCO_3$ . . .	„	= 21,4
$BaCO_3$ . . .	„	= 21,4
$PbCO_3$ . . .	„	= 21,3
$FeCO_3$ . . .	„	= 21,7

oder bei den Nitraten:

KNO_3 . . .	Molecularwärme	= 22,9
$AgNO_3$ . .	„	= 24,4

oder bei den Sulfaten:

$MgSO_4$ . . .	Molecularwärme	= 26,6
$ZnSO_4$ . . .	„	= 28,8
$CuSO_4$ . . .	„	= 28,2
$PbSO_4$ . . .	„	= 25,0
$MnSO_4$ . . .	„	= 27,4

Man sieht, dass durch Vertauschung der Metalle in einer Gruppe von Salzen derselben Säure die Molecularwärme der einzelnen Salze nicht wesentlich geändert wird. Der Rest der Verbindung trägt daher in allen Fällen gleich viel zur Grösse der Molecularwärme bei, vorausgesetzt, dass die Metalle gleich grosse Atomwärme haben, wie im freien Zustande. Aehnliches findet man bei einfacheren Verbindungen, z. B. bei den Chloriden:

KCl . . .	12,9 =	6,4 + 6,5
$NaCl$ . . .	12,5 =	6,4 + 6,1
$LiCl$ . . .	11,9 =	6,4 + 5,5
$AgCl$ . . .	13,1 =	6,4 + 6,7
$PbCl_2$ . . .	18,4 =	6,4 + 2 mal 6,0
$ZnCl_2$ . . .	18,4 =	6,4 + 2 „ 6,0
$SrCl_2$ . . .	19,0 =	6,4 + 2 „ 6,3
$BaCl_2$ . . .	18,6 =	6,4 + 2 „ 6,1

oder bei den Oxyden:

MgO	. . . 10,4	=	6,4 + 4,0
ZnO	. . . 10,5	=	6,4 + 4,1
PbO	. . . 11,8	=	6,4 + 5,4
CuO	. . . 10,8	=	6,4 + 4,4
As_2O_3	. . . 25,3	=	12,8 + 3 mal 4,2
Sb_2O_3	. . . 26,3	=	12,8 + 3 „ 4,5
Bi_2O_3	. . . 28,3	=	12,8 + 3 „ 5,2
Cr_2O_3	. . . 27,0	=	12,8 + 3 „ 4,7
Fe_2O_3	. . . 26,4	=	12,8 + 3 „ 4,5 .

Nimmt man wieder die Atomwärme der Metalle in diesen Verbindungen gleich 6,4 an, so bleibt überall für jedes Cl oder O ein nahezu gleich grosser Rest der Molecularwärme.

Man beobachtet ferner an mannigfaltigen Beispielen, dass die Molecularwärme complicirter Verbindungen gleich ist der Summe der Molecularwärmen ihrer einfacheren Bestandtheile, ob die Atomwärme der Elemente dieser Verbindungen bekannt ist und dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgt oder nicht. Man findet z. B. die Molecularwärme von:

MoO_3	20,6
PbO	11,8
Summe	32,4
$PbMoO_4$	30,4

oder von

$2KCl$	25,8
$ZnCl_2$	18,4
Summe	44,2
$ZnCl_2, 2KCl$	43,8

Gleiches gilt für die Krystallwasserverbindungen, wenn man die Molecularwärme des Wassers als Eis (9,0 für H_2O) in Rechnung bringt, z. B.:

$CuSO_4$	28,2
$5H_2O$	45,0
Summe	73,2
$CuSO_4 + 5H_2O$	74,9
$MgSO_4$	26.6
$7H_2O$	63,0
Summe	89,6
$MgSO_4 + 7H_2O$	89,0

Die angeführten Beispiele zeigen die in Rede stehenden Gesetzmässigkeiten allerdings nur mit mehr oder minder grosser Annäherung. Es darf auch nicht verschwiegen werden, dass in manchen anderen Beispielen die Uebereinstimmung noch weniger befriedigend ist. Man kann aber bessere Uebereinstimmung kaum erwarten, selbst abgesehen von der

muthmaasslich mangelhaften Vergleichbarkeit der betrachteten Molecularwärmen. Denn zweifellos enthalten die vorliegenden Messungen der specifischen Wärmen in vielen Fällen beträchtliche Beobachtungsfehler, namentlich weil dieselben häufig nur mit kleinen Substanzmengen angestellt werden konnten. Die Resultate verschiedener Beobachter bezüglich derselben Substanz weichen daher oft ebenso viel und mehr von einander ab, als die beobachteten von den berechneten Werthen. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass spätere genauere Untersuchungen gewisse kleine Variationen der Atomwärme eines Elementes in seinen verschiedenen Verbindungen nachweisen werden, abhängig von der Natur der übrigen Elemente in der Verbindung und von deren Constitution. Allein vorläufig darf man als erste Annäherung in den Grenzen der heute erreichten Genauigkeit die betrachteten Gesetzmässigkeiten als gültig anerkennen. Dieselben deuten alle darauf hin, dass jedes Element im festen Zustande eine ihm eigenthümliche Atomwärme besitzt, welche es auch in seinen festen Verbindungen beibehält.

Setzt man demgemäss allgemein voraus, dass die Molecularwärme einer Verbindung gleich ist der Summe der Atomwärmen ihrer Elemente, so kann man hypothetisch die Atomwärme solcher Elemente bestimmen, die im festen Zustande nicht untersucht werden können. Nach den oben angeführten Molecularwärmen einiger Chloride berechnet sich z. B. die Atomwärme des Chlors zu 6,2. Denn um so viel ist die Molecularwärme der Chloride im Durchschnitt grösser als die Summe der Atomwärmen der darin enthaltenen Metalle. Die hypothetische Atomwärme des festen Chlors ordnet sich also dem Dulong-Petit'schen Gesetze unter. In der That ist die Molecularwärme aller untersuchten Chloride nahezu gleich n mal 6,4. — Für die Oxyde ist jedoch die Molecularwärme durchgehends beträchtlich kleiner. Zieht man die Atomwärme der Metalle ab, so bleibt in den meisten Fällen nicht viel mehr als 4 für je ein O. Man nimmt demgemäss an, dass der Sauerstoff im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur dem Dulong-Petit'schen Gesetze nicht mehr folge, und schreibt demselben in seinen Verbindungen die hypothetische Atomwärme 4 zu.

Dürfen nun die Atomwärmen des Chlors und des Sauerstoffs als bekannt angesehen werden, so kann man leicht die Atomwärmen aller anderen im festen Zustande nicht untersuchten Elemente aus der Molecularwärme einer ihrer Verbindungen berechnen. Die Molecularwärme von $BaCl_2$ ist 18,6 oder 3 mal 6,2; die Atomwärme des Baryums scheint sich danach auch dem Dulong-Petit'schen Gesetze unterzuordnen. Ebenso genügt der Stickstoff diesem Gesetze; denn wenn man von der Molecularwärme des Silbernitrates (24,4 für $AgNO_3$) die Atomwärme des Silbers (6,4) und der drei Sauerstoffatome (3 mal 4 = 12) abzieht, so bleibt für den Stickstoff die Atomwärme 6,3. Dagegen gehört der Wasserstoff zu denjenigen Elementen, welche bei gewöhnlicher Temperatur dem Dulong-Petit'schen Gesetze entschieden nicht gehorchen. Die Molecularwärme des Wassers als Eis ist = 9. Zieht man davon 4 ab für die Atomwärme von O, so bleibt für H_2 nur noch 5. Die hypothetische Atomwärme des festen Wasserstoffs wäre danach etwa 2,5, d. h. nicht grösser als diejenige des Kohlenstoffs in Form von Graphit bei gewöhnlicher Temperatur.

Wenn man die hypothetische Atomwärme eines Elementes aus verschiedenen seiner Verbindungen berechnet, findet man selbstverständlich

nicht genau gleiche Werthe, weil die der Rechnung zu Grunde liegenden Gesetzmässigkeiten nur näherungsweise gelten. Man muss sich mit den wahrscheinlichsten Mittelwerthen begnügen. Diese sind in §. 96 für die wichtigsten nicht im festen Zustande untersuchten Elemente angeführt und mit den direct ermittelten Atomwärmen der übrigen Elemente verglichen worden.

Berechnet man auf dem angedeuteten Wege aus den Molecularwärmen passender Verbindungen die Atomwärme derjenigen Elemente, welche nach directen Bestimmungen dem Dulong-Petit'schen Gesetze nicht folgen, z. B. des Kohlenstoffs, so findet man gleichfalls abnorm kleine Werthe. Die Molecularwärme der Carbonate, RCO_3, ist, wie oben ersichtlich, im Mittel etwa 21,0. Zieht man davon 6,4 für das Metall R und 3 mal 4 = 12 für O_3 ab, so bleibt als Atomwärme des Kohlenstoffs 2,6, d. i. annähernd dieselbe Zahl, die man für freien Kohlenstoff in Form von Graphit bei gewöhnlicher Temperatur findet. Man muss darin eine sehr gewichtige Bestätigung des Satzes erkennen, dass jedes Element mit einer ihm eigenthümlichen Atomwärme in seine Verbindungen eingeht. — Die umfassendste Prüfung desselben Satzes hat man in der Art durchgeführt, dass man für alle auf ihre specifische Wärme untersuchten Verbindungen mit Hülfe der in §. 96 zusammengestellten theils direct beobachteten, theils hypothetischen Atomwärmen der Elemente die Molecularwärme als Summe der Atomwärmen berechnete und mit den beobachteten Molecularwärmen verglich. Auch dabei hat sich bestätigt, dass man als erste Annäherung wenigstens die Molecularwärme jeder festen Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen ihrer Elemente setzen darf.

Dieses Ergebniss hat mit Rücksicht auf §. 430 noch für spätere Betrachtungen Interesse. Es folgt daraus, dass der Wärmewerth eines chemischen Vorganges, an welchem ausschliesslich feste Körper betheiligt sind, unabhängig ist von der Temperatur. Denn die Wärmecapacität des veränderlichen Systems ist in diesem Falle gleich der Summe der Atomwärmen der Elemente aller betheiligten Stoffe, und diese Summe bleibt (näherungsweise) gleich gross, wenn die Elemente durch den chemischen Vorgang in anderer Weise verbunden werden.

443. Die specifische Wärme der Stoffe im Gaszustande wird entweder wie diejenige fester und flüssiger Stoffe für gleiche Gewichte bezogen auf Wasser, oder aber für gleiche Volume bezogen auf atmosphärische Luft angegeben. Wir betrachten ausschliesslich die Molecularwärme, d. h. die Wärmecapacität der Moleculargewichte. Um die Molecularwärme eines Gases zu finden, hat man die specifische Wärme für gleiche Gewichte desselben mit seinem Moleculargewichte, oder die specifische Wärme für gleiche Volume mit einem für alle Gase gleichen Factor [dem Normalquotienten 28,87, wenn die specifische Wärme auf Luft bezogen ist (§. 154)] zu multipliciren, da ja die Moleculargewichte unter gleichen Umständen auch gleich grosse Volume erfüllen.

Wenn ein Gas in einem nicht völlig abgeschlossenen Apparate erwärmt wird, so dehnt es sich aus und leistet Arbeit gegen den äusseren Druck. Als Aequivalent dieser Arbeit wird Wärme verbraucht und die Wärmecapacität erscheint in Folge dessen vergrössert. Von diesem Ein-

flusse wäre die Wärmecapacität frei, wenn die Erwärmung bei constantem Volum geschehen würde. Bei den Messungen der specifischen Wärme lässt sich jedoch das Volum praktisch nur schwer constant halten. Dagegen kann man leicht aus der Wärmecapacität bei constantem Drucke, die gewöhnlich gemessen wird, die Wärmecapacität bei constantem Volum berechnen. Man weiss nach sorgfältigen Versuchen, dass bei der Ausdehnung eines Gases keine Wärme verbraucht wird, wenn keine Arbeit gegen äussere Kräfte zu leisten ist. Genauer gesagt, die in diesem Falle verbrauchte Wärmemenge ist so klein, dass sie vernachlässigt werden kann, sobald das betreffende Gas nicht beträchtlichere Abweichungen von dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze zeigt. Folglich rührt der Unterschied zwischen den Wärmecapacitäten bei constantem Drucke und bei constantem Volum allein von der äusseren Arbeit her, deren Betrag berechnet werden kann. Nach §. 425 ist die mechanische Arbeit bei der Ausdehnung eines Volums v um dv unter dem constanten Drucke p gleich $p.dv$, und die hierzu verbrauchte Wärmemenge gleich $A.p.dv$. Nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze ist aber (§. 409):

$$p.v = R.T;$$

und, wenn die Temperatur um einen Grad gestiegen ist:

$$p(v + dv) = R\,(T + 1);$$

durch Subtraction beider Gleichungen erhält man also:

$$p.dv = R.$$

Die Constante R des Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes, bezogen auf ein Moleculargewicht, stellt also zugleich die mechanische Arbeit dar, welche durch die Ausdehnung eines Moleculargewichts eines Gases beim Erwärmen um einen Grad geleistet wird. Bezeichnet man die Wärmecapacität eines Moleculargewichts (die Molecularwärme) des Gases bei constantem Druck mit c_p und bei constantem Volum mit c_v, so ist die gesuchte Differenz:

$$c_p - c_v = A.p.dv = A.R.$$

In Zahlen ist nach §. 425 $AR = 1{,}992$. Hinreichend genau kann daher gesetzt werden: $c_p - c_v = 2{,}00$ cal. oder $= 0{,}002$ Cal.

Auf die dargelegte einfache Beziehung stützt sich eine sehr fruchtbare Methode zur Bestimmung der Wärmecapacität von Gasen vermittelst der Schallgeschwindigkeit. In der physikalischen Abtheilung dieses Buches ist gelehrt, wie man die Schallgeschwindigkeit in Gasen, selbst wenn kleine Mengen derselben zur Verfügung stehen und bei hohen Temperaturen, sehr genau ermitteln kann, und wie sich daraus das Verhältniss der beiden Wärmecapacitäten $k = c_p : c_v$ berechnen lässt. Man hat dann mit Benutzung obiger Gleichung:

$$c_v = \frac{AR}{k-1};\; c_p = \frac{AR}{k-1} + AR = \frac{kAR}{k-1}.$$

Auf diesem Wege ist z. B. die Wärmecapacität der Dämpfe von Brom, Jod, Quecksilber und anderen Substanzen bestimmt worden, welche auf gewöhnliche Weise nur schwer oder gar nicht im Gaszustande zu untersuchen gewesen wären.

444. Nach Gesetzmässigkeiten kann man offenbar nur bei den Wärmecapacitäten der Gase und Dämpfe für constantes Volum

suchen, welche von dem nebensächlichen Einflusse der äusseren Arbeit befreit sind. In der folgenden Tabelle ist die Molecularwärme im Gaszustande bei constantem Volum für eine Reihe gut untersuchter Substanzen zusammengestellt.

Molecularwärme im Gaszustande bei constantem Volum.

Substanz	Molecular-formel	Atomzahl	Molecular-wärme	n mal 2,4
Quecksilber	Hg	1	2,98	2,4
Wasserstoff	H_2	2	4,82	4,8
Stickstoff	N_2	2	4,83	4,8
Sauerstoff	O_2	2	4,95	4,8
Chlor	Cl_2	2	6,59	4,8
Brom	Br_2	2	6,88	4,8
Jod	J_2	2	6,45	4,8
Stickstoffoxyd	NO	2	4,96	4,8
Kohlenoxyd	CO	2	4,86	4,8
Chlorwasserstoff	ClH	2	4,75	4,8
Bromwasserstoff	BrH	2	5,49	4,8
Chlorjod	ClJ	2	6,25	4,8
Stickstoffoxydul	N_2O	3	7,90	7,2
Kohlendioxyd	CO_2	3	7,54	7,2
Wasser	H_2O	3	6.65	7,2
Schwefelwasserstoff	H_2S	3	7,25	7,2
Schwefeldioxyd	SO_2	3	7,82	7,2
Schwefelkohlenstoff	CS_2	3	10,30	7,2
Ammoniak	NH_3	4	7,04	9,6
Methan	CH_4	5	6,34	12,0
Monochlormethan	CH_3Cl	5	10,02	12,0
Dichlormethan	CH_2Cl_2	5	16,70	12,0
Trichlormethan	$CHCl_3$	5	18,10	12,0
Aethylen	C_2H_4	6	9.30	14,4
Aldehyd	C_2H_4O	7	13,70	16,8
Monochloräthan	C_2H_5Cl	8	15,90	19,2
Dichloräthan	$C_2H_4Cl_2$	8	22,1	19,2
Methyläther	C_2H_6O	9	18,2	21,6
Aethylalkohol	C_2H_6O	9	18,8	21,6
Benzol	C_6H_6	12	27,3	28,8
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	15	35,5	36,0
Aethylsulfid	$C_4H_{10}S$	15	36,1	36,0

Die Stoffe sind in der Tabelle nach der Anzahl der Atome im Molecül geordnet. Es tritt deutlich hervor, dass die Molecularwärme mit der Atomzahl zunimmt. Fasst man zuerst die Gase mit zweiatomigen Molecülen näher ins Auge, so erkennt man, dass deren Molecularwärme in den meisten Fällen nahe gleich gross (4,8 bis 4,9, also ca. 2,4 für jedes Atom) ist. Dies gilt namentlich für die schwer condensirbaren Gase. Eine Ausnahme machen die Halogene (und wie es scheint auch ihre Verbindungen) mit beträchtlich grösserer Molecularwärme. Bei Chlor, Brom und Jod scheint demnach der Vorgang der Erwärmung oder der Bau der Elementarmolecüle complicirter zu sein, als bei anderen Elementen mit zweiatomigen Molecülen.

Unter den übrigen aufgeführten Substanzen zeigt der Quecksilberdampf die kleinste Molecularwärme. Wäre die Molecularwärme der Atomzahl proportional, wie man vermuthet hat, so müsste dieselbe für Quecksilber halb so gross als für Wasserstoff oder für die anderen schwer condensirbaren zweiatomigen Gase, etwa gleich 2,4, sein. Die gefundene Zahl 2,9 weicht davon nicht weit ab; sie bestätigt somit den aus ganz anderen Erfahrungen gezogenen Schluss, dass das Quecksilbermolecül einfacher zusammengesetzt ist als die Molecüle anderer Elemente (§. 183).

Für die mehratomigen Gase müsste unter der gleichen Voraussetzung der Proportionalität mit der Atomzahl n die Molecularwärme gleich n mal 2,4 etwa sein. Das Product n mal 2,4 ist in der Tabelle zur Vergleichung überall beigesetzt; es stimmt in der That häufig mit der gefundenen Molecularwärme näherungsweise überein, so z. B. bei allen dreiatomigen Gasen, mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs. Doch zeigen sich auch beträchtliche Abweichungen nach jeder Richtung, besonders bei grösserer Atomzahl. Man kann deutlich erkennen, dass die Molecularwärme nicht allein von der Atomzahl, sondern auch von der Natur der Elemente abhängt. Die Substitution von Schwefel für Sauerstoff vergrössert stets die Molecularwärme, wie z. B. die Angaben für H_2O und H_2S, oder für CO_2 und CS_2 beweisen. Ebenso wächst die Molecularwärme, wenn Wasserstoff durch die Halogene vertreten wird. Man vergleiche z. B. die Zahlen für CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ oder für C_2H_5Cl und $C_2H_4Cl_2$. Unter den einfacheren Halogenverbindungen zeigt HCl dieselbe Molecularwärme wie H_2, BrH und ClJ jedoch erheblich grössere. Es scheint, dass die Gegenwart der Halogenatome in den Molecülen der Verbindungen wie der freien Elemente einen grösseren Wärmeverbrauch bei der Erwärmung bedingt. Vermuthlich ist auch im Gaszustande die Molecularwärme annähernd gleich der Summe der Atomwärmen der gasförmigen freien Elemente, wobei die letztere in der Regel gleich 2,4, bei manchen Elementen aber grösser (oder auch kleiner) zu nehmen ist.

Bezüglich der Wärmecapacität der gasförmigen Stoffe gilt in erhöhtem Maasse, was von derjenigen fester Körper gesagt wurde. Die vorliegenden Angaben können beträchtliche Beobachtungsfehler enthalten, und die Vergleichbarkeit der Resultate ist zweifelhaft, weil die Wärmecapacität nicht überall von der Temperatur unabhängig ist, besonders bei schwerer flüchtigen Verbindungen. Bei allen Gasen mit mehr als zwei Atomen im Molecül scheint die specifische Wärme mit steigender Temperatur zuzunehmen, manchmal ziemlich stark. Die in der Tabelle angeführten Zahlen sind Mittelwerthe für das willkürlich gewählte Temperaturintervall der

Bemerkung. Die wahre Wärmecapacität bei vergleichbaren Temperaturen würde vielleicht andere oder deutlichere Regelmässigkeiten erkennen lassen. Die Proportionalität mit der Atomzahl vorausgesetzt, müsste die Molecularwärme des Phosphorwasserstoffs [illegible] = 7,2 sein. Die in der Tabelle angeführte Zahl 7,0 bezeichnet die mittlere Molecularwärme zwischen 0 und 200°, ist etwas grösser. Die wahre Molecularwärme beträgt bei 0° 6,7 und bei 200° 7,7; bei einer zwischenliegenden Temperatur wird daher die berechnete mit der wahren Molecularwärme übereinstimmen. Für Ammoniak und für Aethylen findet man die folgenden Molecularwärmen:

	zwischen 0 und 200	bei 0°	bei 200°	4 mal 2,4
NH_3	[illegible]	6,51	7,57	9,6
C_2H_4	[illegible]	7,4	[illegible]	14,4

Es erscheint danach möglich, dass bei hinreichend hohen Temperaturen die berechneten Werthe erreicht, oder vielleicht auch überschritten werden.

Die Molecularwärme der Gase zeigt demnach nicht so einfache Gesetzmässigkeiten, wie man früher glaubte und wie man nach dem einfachen Verhalten der Gase im Allgemeinen erwarten könnte. Dieselbe bietet im Gegentheil der theoretischen Deutung erhebliche Schwierigkeiten, die noch mit wenigen Worten zu erörtern werden sollen, wo auf die Vorstellungen über das Wesen der Wärme eingegangen ist (S. [illegible]).

445. Bezüglich der specifischen Wärme der **Flüssigkeiten** ist aus schon erwähnten Gründen nicht viel von allgemeinerem Interesse zu sagen. Da zahlreiche organische Verbindungen leicht flüssig zu erhalten sind, hat man versucht, die Molecularwärme derselben im flüssigen Zustande zu vergleichen. Es hat sich dabei unter Anderem gezeigt, dass in homologen Reihen die Molecularwärme um nahezu gleich viel zunimmt für gleich grossen Zuwachs des Moleculargewichts. — Isomere Verbindungen haben bei analoger Constitution nahe gleich grosse Molecularwärme; bei verschiedenartiger Atomverkettung kann dieselbe jedoch beträchtlich verschieden sein. Man fand z. B. für die Molecularwärmen der folgenden drei Verbindungen mit der Formel C_3H_6O die beigesetzten Werthe zwischen 20° und dem Siedepunkte:

		Specifische Wärme	Molecular-wärme
C_2H_5-CO-H	Propylaldehyd	[illegible]622	32,60
$CH_3-CO-CH_3$	Aceton	0,5623	32,61
$CH_2=CH_2-CH-OH$	Allylalkohol	0,6[illegible]	38,08

446. Die specifische Wärme von **Flüssigkeitsgemischen und Lösungen** erfordert eingehendere Betrachtung. Da die Wärmecapacität der eigentlichen chemischen Verbindungen (öfter im festen und im gasförmigen Zustande) annähernd gleich der Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile ist, so könnte man in Flüssigkeitsgemischen gleichfalls erwarten, die Wärmecapacität der Bestandtheile unverändert zu finden, da ja in den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen die Eigenschaften der Bestandtheile im Allgemeinen weniger verändert erscheinen. Doch wird diese Erwartung durchaus nicht überall bestätigt. Bliebe die Wärmecapacität der Bestandtheile in einem Gemisch zweier Flüssigkeiten

unverändert, so müsste die specifische Wärme der Mischung gleich dem arithmetischen Mittel der specifischen Wärmen der Bestandtheile sein. Bezeichnen s_1 und s_2 die specifischen Wärmen, p_1 und p_2 die Gewichtsmengen der gemischten Bestandtheile, so müsste die specifische Wärme der Mischung (die Wärmecapacität der Gewichtseinheit) S gleich sein:

$$S = \frac{p_1 s_1 + p_2 s_2}{p_1 + p_2}.$$

Man findet aber die specifische Wärme von Flüssigkeitsgemischen bald grösser, bald kleiner, nur selten gleich dem so berechneten Werthe. Die Wärmecapacität der Bestandtheile erscheint z. B. unverändert in Gemischen von Benzol und Chloroform; es ist nämlich die specifische Wärme für Benzol = 0,419, für Chloroform = 0,234, und das Mittel für eine Mischung aus 50,7 Chloroform und 49,3 Benzol = 0,325; dem entsprechend wurde die specifische Wärme der Mischung = 0,326 gefunden.

Dagegen ist die specifische Wärme für Mischungen aus Alkohol und Wasser etwas grösser als das arithmetische Mittel, und sogar grösser als für den Bestandtheil mit grösster specifischer Wärme, das Wasser. Die specifische Wärme des Wassers ist = 1, des Alkohols = 0,613; für eine Mischung aus 28,6 Alkohol und 71,4 Wasser beträgt das Mittel 0,8896. Die specifische Wärme dieser Mischung findet sich aber = 1,035.

Die specifische Wärme der Flüssigkeitsgemische ist mit deren Zusammensetzung veränderlich. Alkohol-Wasser-Mischungen zeigen z. B. bei der angeführten Zusammensetzung die grösste Abweichung von dem berechneten Mittelwerthe; wenn mehr Wasser oder mehr Alkohol zugegen ist, nähert sich die beobachtete specifische Wärme mehr dem berechneten Mittel und schliesslich den specifischen Wärmen der reinen Bestandtheile. — Aehnlich findet man für Gemische von Essigsäure mit Wasser, mit Ausnahme der concentrirtesten Säuren, die specifische Wärme grösser als diejenige des reinen Wassers, obgleich die specifische Wärme der reinen Essigsäure nur 0,512 beträgt. Der Ueberschuss über das Mittel ändert sich dabei in complicirterer Weise, indem die beobachtete specifische Wärme bei zwei verschiedenen Zusammensetzungen (mit etwa 77 und 56 Proc. Essigsäure) Maximalwerthe erreicht. — Für die meisten anderen Flüssigkeitsgemische und Lösungen bleibt die beobachtete specifische Wärme kleiner als das arithmetische Mittel der specifischen Wärmen der Bestandtheile, wie im Folgenden noch durch Beispiele zu belegen sein wird.

Die Beziehungen zwischen den Wärmecapacitäten einer Lösung und ihrer Bestandtheile überschaut man am leichtesten, wenn man die Zusammensetzung der Lösung durch die Molecularformeln ausdrückt, und die Wärmecapacität derjenigen Menge der Lösung betrachtet, welche ein Moleculargewicht des gelösten Stoffes enthält. Diese Wärmecapacität pflegt man kurz die Molecularwärme der Lösung zu nennen. Es ist z. B. die Wärmecapacität der Gewichtseinheit einer wässerigen Salpetersäurelösung, deren Zusammensetzung durch die Formel $NO_3H + 50\,H_2O$ angegeben wird, = 0,930; die durch die Formel dargestellte Gewichtsmenge der Lösung, welche ein Moleculargewicht Salpetersäure enthält, ist = 63 + 900 = 963; die Molecularwärme dieser Lösung ist demnach obiger Definition gemäss 963 × 0,930 = 896.

Während die Wärmecapacität der einzelnen Stoffe im flüssigen Zu-

stande am grössten zu sein pflegt, scheint es, dass die Molecularwärme gasförmiger und fester Körper, wenn sie durch **Auflösung verflüssigt** werden, in der Regel abnimmt. Die Summe der Wärmecapacitäten des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels ist, mit wenigen Ausnahmen, grösser als die Molecularwärme der Lösung. Die Molecularwärme wässeriger Chlorwasserstoff-Lösungen z. B. ist sogar stets kleiner als die Wärmecapacität des darin enthaltenen Lösungswassers; wässerige Ammoniak-Lösungen dagegen gehören zu den Ausnahmen, deren Molecularwärme grösser ist als die Summe der Wärmecapacität der Bestandtheile. — Die Molecularwärme der meisten Lösungen von Salzen und von anderen festen Körpern ist nicht viel verschieden von der Wärmecapacität des Wassers, welches sie enthalten, wie unten folgende Beispiele zeigen werden. Eine Ausnahme bildet hier z. B. die Weinsäure. Die Molecularwärme einer Weinsäurelösung von der Zusammensetzung $C_4H_6O_6 + 100\,H_2O$ fand sich $= 1856$; da die Molecularwärme der krystallisirten Weinsäure 43 beträgt, so wäre die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile derselben Lösung $= 1843$, d. i. erheblich kleiner als der beobachtete Werth.

Man hat die Vermuthung ausgesprochen, dass die häufig beobachtete geringe Wärmecapacität wässeriger Lösungen mit der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen mit Wasser (von Hydraten) zusammenhänge. In der That findet sich nach S. 442 die Molecularwärme fester Hydrate annähernd gleich der Summe der Molecularwärmen der wasserfreien Substanzen und des Wassers, wenn man die specifische Wärme des letzteren im festen Zustande, als Eis, in Rechnung bringt. Die Wärmecapacität des Eises ist aber nur etwa halb so gross, als diejenige des flüssigen Wassers. Enthält daher die Lösung den gelösten Stoff in Form eines Hydrates, so wird auch in der Lösung das nach festem Verhältniss gebundene Wasser kleinere Wärmecapatcität besizen als das übrige Wasser der Lösung, und aus diesem Grunde kann die Wärmecapacität der Lösung gegen die Wärmecapacität ihrer Bestandtheile vermindert erscheinen. Die Molecularwärme einer Natriumsulfatlösung von der Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 200\,H_2O$ beträgt 3574 cal.; die Molecularwärme des festen Salzes $NaSO_4 = 32{,}4$, des Eises $= 9{,}0$; die Molecularwärme des krystallisirten Hydrates, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, wird folglich näherungsweise $= 32{,}4 + 10 \times 9 = 122{,}4$. Nimmt man daher an, die obige Lösung enthalte dieses Hydrat, gelöst in $190\,H_2O$, so wird die Summe der Wärmecapacitäten jener Lösung $122{,}4 + 190 \times 18 = 3542{,}4$, d. i. weniger noch als die beobachtete Molecularwärme der Lösung. — Die Molecularwärme des krystallisirten wasserhaltigen Magnesiumsulfates $MgSO_4 + 7\,H_2O$ ist $= 94{,}5$, die einer Lösung desselben von der Zusammensetzung $MgSO_4 + 200\,H_2O = 3541$ gefunden worden; nimmt man an, dass in dieser Lösung jenes Hydrat enthalten sei, gelöst in $193\,H_2O$, so wird die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile $94{,}5 + 193 \times 18 = 3568{,}5$, d. i. weniger als die Wärmecapacität der gesammten Wassermenge in der Lösung und nicht viel verschieden von der beobachteten Molecularwärme der letzteren. Die ausgesprochene Ansicht vermöchte also in der That die fragliche Erscheinung zum grossen Theil zu erklären.

Es möge hinzugefügt werden, dass man auch in anderen Fällen die Wärmecapacität der Lösung mit derjenigen ihrer Bestandtheile in Ueber-

einstimmung bringen kann durch passende Annahmen über den Zustand der gelösten Stoffe. Die Molecularwärme einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit der Zusammensetzung $J + 20 CS_2$ ist $= 376$ gefunden worden, das ist mehr als die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile, wenn man das Jod als festen Körper (mit der Atomwärme 6,8) in Betracht zieht; denn die Wärmecapacität von $20 CS_2$ beträgt 362, und die Summe unter der genannten Voraussetzung 368,8. Bringt man aber die Wärmecapacität des flüssigen Jods (mit 13,7) in Rechnung, so wird die Summe (375,7) dem beobachteten Werthe nahe gleich. Man könnte daher annehmen, dass das Jod als Flüssigkeit mit unveränderter specifischer Wärme in der Schwefelkohlenstofflösung enthalten sei.

Die Molecularwärme wässeriger Salzlösungen, welche für die Calorimetrie von grösster praktischer Bedeutung ist, zeigt sich in der Regel, wie schon bemerkt, nicht viel verschieden von der Wärmecapacität des darin enthaltenen Wassers. Für concentrirtere Lösungen findet man öfter die Molecularwärme etwas grösser als die Wärmecapacität des Lösungswassers; aber beim Verdünnen nimmt dieselbe ausnahmslos ab, und wird meistens bei stärkerer Verdünnung kleiner als die Wärmecapacität des Lösungswassers. Es ist z. B. für wässerige Schwefelsäure von der Zusammensetzung $SO_3 + n H_2O$:

n	Molecular-wärme	Wärmecapacität von n H_2O	Differenz
5	92,7	90	+ 2,7
50	182,0	180	+ 2,0
200	3595	3600	— 5

Oder für Natronlösung von der Zusammensetzung $NaOH + n H_2O$:

n	Molecular-wärme	Wärmecapacität von n H_2O	Differenz
7,5	148,2	135	+ 13,2
30	533	540	— 7
200	3578	3600	— 22

Oder für Kaliumnitratlösung von der Zusammensetzung $KNO_3 + n H_2O$:

n	Molecular-wärme	Wärmecapacität von n H_2O	Differenz
25	458,4	450	+ 8,4
50	902	900	+ 2
100	1791	1800	— 9
200	3575	3600	— 25

In der folgenden Tabelle sind noch für einige andere Lösungen mit 200 H_2O auf je ein Formelgewicht der gelösten Stoffe die Molecularwärme und der Ueberschuss derselben über die Wärmecapacität des Lösungswassers angegeben, um an weiteren Beispielen zu zeigen, dass dieser Ueberschuss stets nur einen kleinen Bruchtheil der Molecularwärme ausmacht.

Substanzen	Formel	Molecular-wärme	Differenz gegen die Wärmecapacität von 200 H_2O
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	3656	+ 56
Natriumacetat	$NaC_2H_3O_2$	3620	+ 20
Bleinitrat	PbN_2O_6	3613	+ 13
Jodammonium	NH_4J	3606	+ 6
Natriumnitrat	$NaNO_3$	3593	— 7
Chlorammonium	NH_4Cl	3588	— 12
Kaliumnitrat	KNO_3	3575	— 25
Chlorkalium	KCl	3565	— 35
Kaliumhydroxyd	KOH	3565	— 35
Chlorwasserstoff	HCl	3561	— 39
Chlorcalcium	$CaCl_2$	3551	— 49
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	3550	— 50
Kaliumsulfat	K_2SO_4	3548	— 52

Die in der letzten Spalte enthaltenen Differenzen übersteigen meistens nicht ein Procent der Molecularwärmen, und häufig kann man bei der Berechnung calorimetrischer Versuche statt der specifischen Wärme der Lösungen ohne Fehler diejenige des Wassers setzen.

Mit steigender Temperatur nimmt die Wärmecapacität der Lösungen zu; aber nur bei concentrirten Lösungen ist die Zunahme erheblich stärker als bei reinem Wasser.

447. Die Kenntniss der Wärmecapacität befähigt uns nach §. 430, den Wärmewerth eines Vorganges für beliebige Temperaturen zu berechnen, wenn derselbe für eine Temperatur gemessen ist; davon wird im Folgenden noch mehrfach Gebrauch gemacht werden. Zu gleichem Zweck ist auch die Kenntniss der Schmelzwärmen und Verdampfungswärmen für die Thermochemie von Wichtigkeit, indem sie uns in den Stand setzt, die Wärmewerthe verschiedener Vorgänge für vergleichbare Aggregatzustände zu berechnen.

Jeder Körper nimmt Wärme auf, wenn er (ohne Mitwirkung eines Lösungsmittels) aus dem festen in den flüssigen und aus dem festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht. Bei den umgekehrten Vorgängen dagegen wird immer Wärme abgegeben (§. 428). Dies Verhalten stimmt überein mit den gebräuchlichen Ansichten über das Wesen der verschiedenen Aggregatzustände

(§. 421). Es wird Arbeit verbraucht, wenn die Molecüle aus den stabilen Gleichgewichtslagen herausgebracht werden, welche sie im festen Zustande einnehmen, oder wenn dieselben so weit von einander entfernt werden, dass sie sich unabhängig von einander bewegen können, wie im Gaszustande.

Im Folgenden sind einige Schmelzwärmen und Verdampfungswärmen zusammengestellt; dabei sind besonders solche Substanzen berücksichtigt, für welche beide Grössen bekannt sind, damit man sie für denselben Körper vergleichen könne. Die Angaben beziehen sich auf die Atom- oder Moleculargewichte, welche durch die beigesetzten Formeln bezeichnet sind.

Substanzen	Formel	Schmelzwärme	Verdampfungswärme
Brom	Br	0,13 Cal.	3,6 Cal.
Jod	J	1,49 „	3,0 „
Schwefel	S	0,30 „	2,8 „
Quecksilber	Hg	0,56 „	15,5 „
Blei	Pb	1,06 „	—
Wismuth	Bi	2,6 „	—
Silber	Ag	2,27 „	—
Platin	Pt	5,32 „	—
Wasser	H_2O	1,43 „	9,65 „
Ammoniak	NH_3	—	4,4 „
Schwefeldioxyd	SO_2	—	5,8 „
Schwefelkohlenstoff	CS_2	—	6,4 „
Cyanwasserstoff	CNH	—	5,7 „
Stickstoffpentoxyd	N_2O_5	8,28 „	4,8 „
Salpetersäure	NHO_3	0,6 „	7,2 „
Schwefelsäure	SO_4H_2	0,86 „	—
Natriumnitrat	$NaNO_3$	5,51 „	—
Chlorcalcium (Hydrat)	$CaCl_2 + 6H_2O$	8,92 „	—
Aethylalkohol	C_2H_6O	—	9,8 „
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	—	10,7 „
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	—	6,7 „
Aldehyd	C_2H_4O	—	6,0 „
Ameisensäure	CH_2O_2	2,63 „	5,6 „
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	2,66 „	7,2 „
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	—	10,1 „

Man sieht, dass die Verdampfungswärme in der Regel beträchtlich grösser ist als die Schmelzwärme; das Stickstoffpentoxyd ist die einzige von allen untersuchten Substanzen, für welche umgekehrt die Schmelzwärme grösser angegeben wird.

Allgemeinere gesetzmässige Beziehungen hat man weder für die Schmelzwärmen noch für die Verdampfungswärmen unter einander, noch zu anderen chemischen Eigenschaften aufgefunden. Es mag nur auf die ungewöhnlich grosse Verdampfungswärme des Quecksilbers hingewiesen sein, welche vermuthlich wieder mit dem Umstande zusammenhängt, dass der Quecksilberdampf einzelne Atome als Molecüle enthält (§§. 183, 444).

Die obigen Angaben gelten für diejenigen Temperaturen, bei welchen unter normalen Umständen unter dem Drucke einer Atmosphäre das Schmelzen oder das Verdampfen stattfindet. Die Verdampfung ist in diesem Falle stets von beträchtlicher Volumvergrösserung begleitet, bei welcher der äussere Druck überwunden werden muss. Das Aequivalent dieser mechanischen Arbeit ist in der Verdampfungswärme enthalten, von welcher es allerdings keinen sehr grossen Bruchtheil ausmacht. Man kann dasselbe nach §. 425 leicht berechnen. Es wird bei der Verdampfung von einem Moleculargewichte irgend eines Stoffes zur Ueberwindung des äusseren Druckes die Wärmemenge $T.0{,}002$ Cal. verbraucht, wenn T die absolute (von — 273 gezählte) Temperatur bedeutet, bei welcher die Verdampfung vor sich geht. Für Wasser ist beim Siedepunkte unter gewöhnlichem Drucke $T = 273 + 100 = 373$, und folglich die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme $= 373 . 0{,}002 = 0{,}746$ Cal., d. i. etwa 8,7 Proc. der gesammten Verdampfungswärme. Für Aldehyd mit dem Siedepunkte 21^0 ist $T = 294$; die äussere Arbeit wird 0,588 Cal., wogegen die gesammte Verdampfungswärme 6,0 Cal. beträgt. Aehnlich wie in diesen Beispielen findet sich das Verhältniss in allen bekannten Fällen; bei dem Sieden unter Atmosphärendruck wird stets ein kleinerer Bruchtheil der aufgenommenen Wärme zu äusserer Arbeit, ein weitaus grösserer Theil zu Arbeit gegen die Molecularkräfte verbraucht.

Der Wärmewerth des Schmelzens und Verdampfens wird gewöhnlich für die Schmelztemperatur und die Siedetemperatur unter normalem Drucke angegeben, wie auch hier oben geschehen. Jene Wärmewerthe müssen sich aber, da die specifische Wärme desselben Stoffes in seinen verschiedenen Aggregatzuständen verschieden ist, nach §. 430 mit der Temperatur ändern, und zwar muss, da die specifische Wärme im flüssigen Zustande am grössten ist, mit steigender Temperatur die Schmelzwärme grösser, die Verdampfungswärme kleiner werden. Eine solche Veränderlichkeit findet man in der That, wo Beobachtungen bei verschiedener Temperatur vorliegen. Der Schmelzpunkt lässt sich allerdings nur in engen Grenzen variiren; daher darf auch die Schmelzwärme gewöhnlich als constant angesehen werden. Die Verdampfung kann aber unter wechselndem Drucke bei sehr verschiedenen Temperaturen stattfinden, wodurch die Veränderlichkeit der Verdampfungswärme deutlich merkbar wird. Die Verdampfungswärme des Wassers beträgt z. B. bei 0^0 10,92, bei 100^0 9,65, bei 200^0 8,36 Cal. für ein Moleculargewicht.

Die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärmemenge nimmt nach dem oben Gesagten mit steigender Temperatur zu. Die Abnahme der gesammten Verdampfungswärme muss daher von einer Abnahme der Arbeit gegen die Molecularkräfte herrühren; die vorangehende Erwärmung lockert bereits den Zusammenhang der Molecüle. Bei genügend hoher Temperatur (bei dem sogenannten absoluten Siedepunkte, §. 510) wird die innere Arbeit Null, und der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf ist dann verschwunden.

448. Die Verflüssigung eines Gases unter Mitwirkung eines Lösungsmittels (durch Absorption) ist stets exothermisch, wie die Condensation des Gases für sich allein; die Auflösungswärme fester Körper dagegen kann bald negativ, bald positiv sein, während die Schmelzwärme stets negativ ist. Vergleicht man den Wärmewerth der Schmelzung oder der Condensation eines Stoffes mit dessen Auflösungs- oder Absorptionswärme, so findet man stets grössere oder geringere Unterschiede, wie folgende Zahlen zeigen. Diese Zahlen gelten für die durch die Formeln dargestellten Gewichtsmengen der betreffenden Substanzen, wenn dieselben für sich condensirt oder geschmolzen, resp. in einer grossen Wassermenge bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden.

		Condensationswärme	Lösungswärme bei gewöhnl. Temperatur
Ammoniak	NH_3	+ 4,4 Cal.	+ 8,8 Cal.
Schwefeldioxyd . . .	SO_2	+ 5,8 „	+ 7,7 „
		Schmelzwärme bei dem Schmelzpunkte	
Natriumnitrat . . .	$NaNO_3$	— 5,3 Cal.	— 5,0 „
Chlorcalcium	$CaCl_2 + 6H_2O$	— 8,9 „	— 4,4 „
Essigsäure (kryst.) . .	$C_2H_4O_2$	— 2,5 „	— 2,13 „
Schwefelsäure (kryst.)	SO_4H_2	— 0,86 „	+ 16,06 „

Die beobachteten Unterschiede zwischen der Condensations- und Schmelzwärme einerseits und der Auflösungswärme andererseits beweisen, dass die Vermischung der flüssigen Substanzen mit Wasser von Wärmeentwickelung oder von Wärmeabsorption begleitet sein müsse. Man erhält den Wärmewerth der Vermischung nach §. 436, indem man von der Auflösungswärme die Condensations- oder Schmelzwärme abzieht. Freilich wird das Resultat nur angenähert richtig, weil die angeführten Zahlen nicht für gleiche Temperaturen gelten. Doch kann man daraus wohl schliessen, dass die Mischung von viel Wasser mit flüssigem Ammoniak oder mit flüssiger Schwefelsäure (SO_4H_2) beträchtliche Wärmemengen entwickeln, mit geschmolzenem Chlorcalcium beträchtliche Wärmemengen verschlucken würde, während die Mischung mit flüssiger Essigsäure oder mit geschmolzenem Natriumnitrat ohne erheblichen Wärmewerth vor sich gehen würde.

Man kann leicht durch directe Versuche constatiren, dass beim Vermischen flüssiger Stoffe bald grössere, bald kleinere Wärmemengen entwickelt oder verschluckt werden. Mengt man z. B. gleiche Volume von Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff, so kühlt sich die Mischung um 5,6° ab; eine Mischung aus gleichen Volumen Aethyläther und Chloroform erwärmt sich dagegen um 14,4°. Zuweilen tritt sogar bei der Mischung derselben Bestandtheile Erwärmung oder Abkühlung ein, je nach dem Mengenverhältniss derselben. Mischt man z. B. 94 Volumthle. Chloroform und 6 Volumthle. Aethylalkohol, so beobachtet man Abkühlung um 2,5°; mengt man dagegen 46 Volumthle. Chloroform mit 54 Volumthln. Alkohol, so erwärmt sich das Gemisch um 4,5°.

Derartige Erscheinungen deuten zweifellos darauf hin, dass beim Vermischen von Flüssigkeiten complicirte Vorgänge stattfinden können, selbst

wo eine chemische Einwirkung nicht wahrnehmbar und unwahrscheinlich ist. Solche Vorgänge werden auch die Verflüssigung fester und gasförmiger Körper begleiten, wenn sie durch Auflösung geschieht. Diese Vermuthung wird durch die Wahrnehmung bestärkt, dass die Lösungswärme für denselben Körper bei derselben Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln ungleich gross ist. Es wird z. B. angegeben, dass die Absorptionswärme von einem Moleculargewichte Chlorwasserstoff in Wasser 17,4, in Alkohol 17,3, in Essigsäure dagegen nur 7,1 Cal. betrage; oder die Lösungswärme der Benzoësäure in Wasser ungefähr 6,5, in Alkohol etwa halb so viel, in Aether nur 1,6 Cal.

Für die Chemie wäre es von grösster Wichtigkeit, die Natur der Vorgänge zu kennen, welche die Auflösung fester und gasförmiger Körper und die Mischung von Flüssigkeiten begleiten, da fast alle chemischen Reactionen in Lösungen oder Flüssigkeitsgemischen sich abspielen.

449. Der Wärmewerth der Auflösung in Wasser ändert sich im Allgemeinen mit der Menge des Lösungsmittels. Unmittelbar zeigt dies die Erscheinung, dass durch Verdünnung der Lösungen stets noch mehr oder weniger Wärme entwickelt oder absorbirt wird. Diese sogenannte Verdünnungswärme addirt sich zu der Lösungswärme hinzu, wenn die Auflösung sogleich in einer grösseren Wassermenge erfolgt. Denn man kommt zu demselben Endzustande, wenn man ein Volumgewicht eines löslichen Körpers A in $m\,H_2O$ löst und darauf die Lösung mit weiteren $n\,H_2O$ verdünnt, oder wenn man sogleich in $m + n\ H_2O$ löst. Es ist daher nach §. 431:

$$[A, (m + n)\,H_2O] = (A, m\,H_2O) + (A + m\,H_2O, n\,H_2O).$$

Mit Hülfe der Verdünnungswärme kann also die Lösungswärme für verschiedene Wassermengen berechnet werden.

Die Verdünnungswärme ist in der Regel positiv, wenn die Lösungswärme positiv ist, und negativ, wenn die Lösungswärme negativ ist. Die Lösungswärme wird daher im Allgemeinen mit zunehmender Wassermenge ohne Rücksicht auf das Vorzeichen grösser. Doch kennt man auch Ausnahmen. — Die Lösungswärme der krystallisirten Weinsäure für ein Moleculargewicht $C_4H_6O_6$ in $20\,H_2O$ beträgt:

$$(C_4H_6O_6, 20\,H_2O) = -\ 3{,}30 \text{ Cal.}$$

Die Verdünnung der Lösung mit weiteren $180\,H_2O$ absorbirt:

$$(C_4H_6O_6 + 20\,H_2O, 180\,H_2O) = -\ 0{,}26 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme in $200\,H_2O$ ist also:

$$(C_4H_6O_6, 200\,H_2O) = -\ 3{,}31 - 0{,}26 = -\ 3{,}57 \text{ Cal.}$$

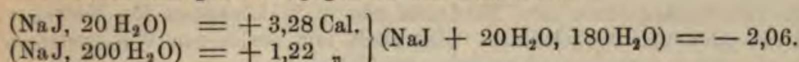
Lösungswärme und Verdünnungswärme sind hier negativ; ebenso bei Chlornatrium:

$$\left.\begin{array}{l}(NaCl, 10\,H_2O) = -\,0{,}52 \text{ Cal.}\\(NaCl, 200\,H_2O) = -\,1{,}23 \ \text{„}\end{array}\right\}(NaCl + 10\,H_2O, 190\,H_2O) = -\,0{,}71.$$

Beide Wärmewerthe sind positiv z. B. bei dem Mangansulfat:

$$\left.\begin{array}{l}(MnSO_4, 20\,H_2O) = +\,12{,}97 \text{ Cal.}\\(MnSO_4, 200\,H_2O) = +\,13{,}76 \ \text{„}\end{array}\right\}(MnSO_4 + 20\,H_2O, 180\,H_2O) = +\,0{,}79.$$

Das Jodnatrium gehört dagegen zu den Ausnahmen:



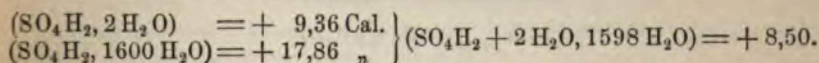
$$\left.\begin{array}{ll}(NaJ, 20\,H_2O) & = +\,3{,}28\ \text{Cal.} \\ (NaJ, 200\,H_2O) & = +\,1{,}22\ \text{"}\end{array}\right\}(NaJ + 20\,H_2O,\ 180\,H_2O) = -\,2{,}06.$$

Die Verdünnungswärme ist in diesem Falle negativ, die Lösungswärme aber positiv. Die Auflösung entwickelt weniger Wärme in grösseren Wassermengen, im Gegensatze zu dem, was man in der Regel beobachtet.

Die Auflösung in einer gegebenen Wassermenge entwickelt oder absorbirt stets mehr Wärme, als die weitere Verdünnung der entstandenen Lösung mit einer gleich grossen Wassermenge, wie als Beispiel folgende Angaben zeigen mögen:

	Wärmewerth der Lösung in 100 H_2O	Wärmewerth der Verdünnung mit weiteren 100 H_2O
NH_4Cl . . .	— 3,88 Cal.	0 Cal.
$KC_2H_3O_2$ . .	+ 3,27 "	+ 0,07 "
$CuSO_4$ . . .	+ 15,67 "	+ 0,07 "
SrN_2O_6 . . .	— 4,05 "	— 0,42 "
Na_2SO_4 . . .	+ 1,18 "	— 0,47 "

Im Allgemeinen ist der Wärmewerth der Verdünnung, selbst concentrirter Lösungen mit grossen Wassermengen, nur klein im Verhältniss zur gesammten Lösungswärme. Namentlich Säuren und Basen, welche grosse positive Lösungswärme haben, geben den grössten Theil derselben schon bei der Entstehung concentrirter Lösungen ab; die weitere Verdünnung entwickelt nur verhältnissmässig wenig Wärme. Die Lösungswärme der Schwefelsäure z. B. ist:



$$\left.\begin{array}{ll}(SO_4H_2, 2\,H_2O) & = +\ \ 9{,}36\ \text{Cal.} \\ (SO_4H_2, 1600\,H_2O) & = +\,17{,}86\ \text{"}\end{array}\right\}(SO_4H_2 + 2\,H_2O, 1598\,H_2O) = +\,8{,}50.$$

Die Vermischung von SO_4H_2 mit $2\,H_2O$ entwickelt also bereits mehr als die Hälfte der gesammten Lösungswärme in $1600\,H_2O$. — Die Verdünnung einer concentrirten Chlorwasserstofflösung von der Zusammensetzung $HCl + 3\,H_2O$ bis auf $300\,H_2O$ entwickelt 3,95 Cal. Die Lösungswärme von HCl in $300\,H_2O$ beträgt aber 17,32 Cal. Von dieser ganzen Wärmemenge werden 17,32 — 3,96 = 13,36 Cal. oder 74 Proc. bereits frei, wenn HCl in $3\,H_2O$ sich löst. — Die Lösungswärme des Kalihydrates KOH in $200\,H_2O$ beträgt 12,46 Cal.; die Verdünnung einer gesättigten Lösung von der Zusammensetzung $KOH + 3{,}06\,H_2O$ bis zu $200\,H_2O$ entwickelt aber nur 2,38 Cal. Die Auflösung von KOH in 3,06 H_2O bringt daher schon 10,08 Cal. oder 84 Proc. der Lösungswärme in $200\,H_2O$ hervor. — Wenn die Lösungswärme selbst nicht sehr klein ist, findet man nur ausnahmsweise, dass die Verdünnungswärme der concentrirten Lösungen den grösseren Theil der gesammten Lösungswärme ausmacht. So z. B. bei dem Zinkchlorid. Die Lösungswärme des Zinkchlorides in $400\,H_2O$ beträgt 15,75 Cal.; die Verdünnungswärme der Lösung von der Zusammensetzung $ZnCl_2 + 5\,H_2O$ bis zu $400\,H_2O$ = 8,02 Cal. Die Auflösung von $ZnCl_2$ in $5\,H_2O$ entwickelt daher 7,73 Cal. oder nicht viel weniger als die Hälfte der Lösungswärme in $400\,H_2O$.

Die Verdünnungswärme wird im Allgemeinen um so kleiner, je grösser die Verdünnung schon ist. Verdünnt man z. B. Lösungen von Natriumnitrat oder von Nickelchlorid wiederholt mit derjenigen Wassermenge, die sie schon enthalten, so ergiebt sich Folgendes:

n	$(NaNO_3 + nH_2O, nH_2O)$	n	$(NiCl_2 + nH_2O, nH_2O)$
25	— 0,51 Cal.	50	+ 0,31 Cal.
50	— 0,27 „	100	+ 0,20 „
100	— 0,17 „	200	+ 0,11 „

Diese Abnahme der Verdünnungswärme schreitet in den meisten Fällen stetig und regelmässig fort bis zum Verschwinden. Die Lösungswärme steigt dem entsprechend ebenfalls stetig und regelmässig mit wachsender Wassermenge und nähert sich asymptotisch einem constanten Maximalwerthe. Man kann in solchem Falle leicht Formeln auffinden, welche die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Wassermenge übersichtlich darstellen. Die Lösungswärme des Chlorwasserstoffs wird z. B. durch die sehr einfache Formel wiedergegeben:

$$(HCl, nH_2O) = 17{,}35 - \frac{11{,}98}{n}.$$

Der Grenzwerth, dem sich die Lösungswärme bei sehr grosser Verdünnung nähert, ist danach 17,35 Cal. Für kleinere Wassermengen berechnen sich folgende Wärmewerthe:

n	(HCl, nH_2O)
2	11,36 Cal.
3	13,36 „
5	14,96 „
10	16,16 „
20	16,76 „
50	17,12 „
100	17,24 „
300	17,32 „

Die Lösungswärme der Schwefelsäure kann näherungsweise durch die Formel:

$$(SO_4H_2, nH_2O) = \frac{n \,.\, 17{,}86}{n + 1{,}798}$$

dargestellt werden, welche folgende Werthe für verschiedene Wassermengen ergiebt:

n	(SO_4H_2, nH_2O)		Differenz
	berechnet	beobachtet	
1	6,38	6,38	0
2	9,40	9,42	— 0,02
5	13,14	13,11	+ 0,03
10	15,14	15,20	— 0,06
20	16,39	16,33	+ 0,06
50	17,24	16,70	+ 0,54
100	17,54	16,86	+ 0,68
200	17,70	17,06	+ 0,64
400	17,76	17,31	+ 0,47
800	17,82	17,64	+ 0,18
1600	17,84	17,86	— 0,02

Vergleicht man die nach der Formel berechneten Lösungswärmen mit den als „beobachtet" bezeichneten Werthen, die unmittelbar aus den Verdünnungswärmen abgeleitet sind, so zeigt sich, dass jene Formel in der That die Lösungswärme für concentrirte Lösungen und wieder für die grösste Verdünnung sehr genau wiedergiebt. Aber zwischen 50 und 800 H_2O zeigt die Beobachtung etwas kleinere Werthe als die Formel. Die regelmässige Zunahme der Lösungswärme erscheint in diesem Intervall durch eine unbekannte Ursache gestört.

Aehnliche kleine Störungen lassen sich durch genaue Versuche auch in anderen Fällen erkennen, z. B. bei der **Salpetersäure**. Die Lösungswärme der Salpetersäure beträgt für NO_3H:

in	5	20	320 H_2O
	6,66	7,46	7,49 Cal.

Die Verdünnung von 20 auf 320 H_2O bringt also keine merkliche Wärmeentwickelung mehr hervor. Aber bei allmäligem Zusatz von Wasser erscheint die Verdünnungswärme in jenem Intervall keineswegs gleich Null. Man findet nämlich, wenn man die Lösungen immer wieder mit derjenigen Wassermenge verdünnt, welche sie schon enthalten:

n	$(NO_3H + nHO, nH_2O)$
2,5	+ 1,39 Cal.
5	+ 0,65 „
10	+ 0,140 „
20	— 0,022 „
40	— 0,015 „
80	+ 0,029 „
160	+ 0,045 „

Die anfangs positive Verdünnungswärme wird also negativ, wenn die Lösung 20 bis $40\,H_2O$ enthält und bei noch grösserer Verdünnung wieder positiv. Setzt man $300\,H_2O$ auf einmal zu, so heben sich die positiven und negativen Wärmewerthe auf.

Eigenthümliche Erscheinungen haben sich auch bei der Verdünnung concentrirter Essigsäurelösungen gezeigt. Man hat gefunden:

n	$(C_2H_4O_2, nH_2O)$	$(C_2H_4O_2 + nH_2O, nH_2O)$
0,5	— 0,130 Cal.	— 0,022 Cal.
1	— 0,152 „	— 0,004 „
2	— 0,156 „	+ 0,045 „
4	— 0,111 „	+ 0,109 „
8	— 0,002 „	—
50	+ 0,278 „	+ 0,057 „
100	+ 0,335 „	+ 0,040 „
200	+ 0,375 „	—

Die Lösungswärme der Essigsäure ist demnach negativ, bis etwa $8\,H_2O$ auf ein $C_2H_4O_2$ kommen, und die Verdünnung findet gleichfalls anfänglich unter Wärmeabsorption statt, die jedoch bald in Wärmeentwickelung umschlägt. Weiterhin wird die Lösungswärme positiv; die positive Verdünnungswärme erreicht alsdann ein Maximum und nimmt bei grosser Verdünnung wieder regelmässig ab.

Bei hinreichend grossen Wassermengen nähert sich die Lösungswärme aller löslichen Stoffe einem constanten Maximalwerthe, oder anders ausgedrückt, die Verdünnungswärme sinkt auf einen verhältnissmässig sehr kleinen Betrag, der im Hinblick auf die Beobachtungsfehler vernachlässigt werden kann. Die Wassermenge, bei welcher dieser Zustand der Lösungen erreicht wird, ist jedoch für verschiedene lösliche Stoffe ungleich gross. Während z. B. die Verdünnung einer Salmiaklösung, die ein Moleculargewicht NH_4Cl auf $100\,H_2O$ enthält, mit nochmals $100\,H_2O$ keinen merklichen Wärmewerth mehr ergiebt, absorbirt die Verdünnung einer Chlornatriumlösung von der Zusammensetzung $NaCl + 200\,H_2O$ mit weiteren $200\,H_2O$ noch 0,05 Cal. Eine Bleinitratlösung, die von 200 auf $400\,H_2O$ verdünnt wird, entwickelt noch 0,17 Cal., eine Natriumsulfatlösung von 400 auf $800\,H_2O$ noch — 0,100 Cal. und eine Schwefelsäurelösung gar noch bei der Verdünnung von 800 auf $1600\,H_2O$ 0,248 Cal. — Die Verdünnungswärme bleibt besonders in solchen Fällen lange merklich, wo man eine Zersetzung des gelösten Stoffes in der Lösung vermuthen darf, z. B. bei den sauren Sulfaten:



$$(KHSO_4 + 400\,H_2O, 400\,H_2O) = + 0{,}348 \text{ Cal.}$$

Auch die Verdünnung einer Natriumsilicatlösung entwickelt noch bei sehr geringer Concentration auffallend grosse Wärmemengen:

n	$(Na_2SiO_3 + nH_2O, nH_2O)$	Mittel für je 75 H_2O
75	— 0,92 Cal.	— 0,92 Cal.
150	— 0,94 „	— 0,47 „
300	— 1,17 „	— 0,28 „
600	— 1,34 „	— 0,17 „

Die Verdoppelung der Wassermenge entwickelt in diesem Falle steigende Wärmemengen, soweit die Beobachtung reicht. Die Verdünnungswärme, auf gleiche Wassermengen bezogen (auf je 75 H_2O), nimmt zwar allmälig ab, aber bei 600 H_2O hat offenbar die Lösungswärme noch keinen constanten Werth erreicht. Die Ursache dieser Erscheinung ist zweifellos eine mit der Verdünnung fortschreitende Zersetzung des gelösten Silicates, ähnlich wie sie die Eisenoxydsalze erleiden (§. 390).

Die Verdünnungswärme deutet im Allgemeinen auf irgend welche Veränderungen im Schoosse der Lösungen hin, die von der Menge des Wassers abhängig sind. Zersetzungen, Bildung von Hydraten, physikalische Einwirkung der Molecüle auf einander sind als Ursachen denkbar. Im einzelnen Falle kann jedoch nur selten die wahre Ursache mit Bestimmtheit angegeben werden. Welchen Vorgängen aber auch die thermische Erscheinung entspringen möge, so bleibt immer die Thatsache von grösster Wichtigkeit, dass die Verdünnungswärme bei hinreichend grossen Wassermengen verschwindet. Daraus geht hervor, dass sich der gelöste Stoff bei grosser Verdünnung in einem beständigeren Zustande befindet als in concentrirten Lösungen. Die sehr verdünnten Lösungen sind darum zur Untersuchung der gegenseitigen Einwirkung gelöster Stoffe besonders geeignet, weil man eben störende Nebenwirkungen des Lösungsmittels nicht mehr zu befürchten hat. Sehr viele calorimetrische Beobachtungen sind deshalb in Lösungen angestellt worden bei solcher Verdünnung, dass die Lösungswärme der gelösten Stoffe als constant und der Wärmewerth weiterer Verdünnung als verschwindend klein angesehen werden konnte. Die grosse Wassermenge, die zur Herstellung einer solchen Lösung erforderlich ist, wurde zur Abkürzung durch das Zeichen Aq bezeichnet (§. 426).

Da die gesammte Lösungswärme von der relativen Menge des Wassers abhängt, so muss man ungleiche Wärmewerthe erhalten, wenn man gleiche Mengen eines löslichen Stoffes nach und nach in derselben Wassermenge auflöst. Für manche Fragen ist es von Wichtigkeit zu wissen, wie gross die Lösungswärme eines Stoffes in einer Lösung ist, die bereits eine gewisse Menge desselben Stoffes enthält. Diese Lösungswärme kann berechnet werden, wenn man weiss, wie der Wärmewerth der Auflösung des betreffenden Stoffes in reinem Wasser von dessen Menge abhängt. Die gesuchte Lösungswärme von einem Moleculargewicht eines Stoffes A in einer Lösung, die bereits xA auf $m\,H_2O$ enthält, kann nämlich dargestellt werden durch das Zeichen $(xA + m\,H_2O, A)$ oder genauer durch den Differentialquotienten $\frac{dR}{dx}$, wenn $R = (xA, m\,H_2O)$ die Lösungswärme von xA

in $m H_2O$ bedeutet. Sei nun $Q = (A, n H_2O)$ die bekannte Lösungswärme von A in $n H_2O$ und werde $x = m/n$ gesetzt, so ist $R = xQ$ und

$$\frac{dR}{dx} = Q - n\frac{dQ}{dn}.$$

Der Differentialquotient $\frac{dQ}{dn}$ stellt den Wärmewerth der Verdünnung einer Lösung von der Zusammensetzung $A + n H_2O$ mit einem weiteren H_2O dar. Da nun die Verdünnungswärme nach obigen Angaben im Allgemeinen zugleich mit der Lösungswärme positiv oder negativ ist, so folgt aus der Gleichung, dass die Auflösung eines Stoffes in einer Lösung desselben stets kleinere Wärmemengen entwickelt oder absorbirt als in reinem Wasser, und zwar wird die Lösungswärme um so kleiner, je concentrirter die Lösung bereits ist, namentlich wenn man sich der Grenze der Löslichkeit nähert. — Für die Lösungswärme von Schwefelsäure und Chlorwasserstoff in verschiedenen Mengen reinen Wassers wurden oben Formeln angegeben, aus welchen sich leicht die Lösungswärme für verschieden concentrirte Lösungen berechnen lässt. Man erhält für Schwefelsäure:

$$\frac{dR}{dx} = \frac{n^2 . 17,86}{(n + 1,789)^2}$$

und für Chlorwasserstoff:

$$\frac{dR}{dx} = 17,35 - \frac{23,96}{n}.$$

Soll nun z. B. der Wärmewerth der Auflösung von SO_4H_2 oder von HCl in $100 H_2O$, die bereits x Moleculargewichte jener Stoffe gelöst enthalten, berechnet werden, so ist $m = 100$ und $x = 100/n$ zu setzen. Die Formeln für $\frac{dR}{dx}$ ergeben alsdann:

n	x	$(x HCl + 100 H_2O, HCl)$	$(x SO_4H_2 + 100 H_2O, SO_4H_2)$
100	1	17,11 Cal.	—
50	2	16,87 „	—
20	5	16,16 „	15,03 Cal.
10	10	14,96 „	12,83 „
5	20	12,59 „	9,66 „
3	33,3	9,45 „	—
2,5	40	7,77 „	—
2	50	—	7,06 „
1	100	—	2,28 „

450. Die Lösungswärme muss nach §. 430 von der Temperatur abhängig sein, weil die Molecularwärmen der Lösungen von der Summe der Molecularwärmen ihrer Bestandtheile im Allgemeinen verschieden sind. Die Lösungswärme muss bei Erhöhung der Temperatur für jeden Grad

um den Ueberschuss der Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile über die Wärmecapacität der Lösung grösser werden. Bezeichnet man mit L_o und L_t die Lösungswärmen bei den Temperaturen t_o und t, mit q die Molecularwärme des löslichen Stoffes, mit Q die Molecularwärme der Lösung desselben in $n\,H_2O$, und mit $0{,}018 \times n$ endlich die Wärmecapacität des Lösungswassers (in grossen Calorien), so ist

$$L_t = L_o + (t - t_o)\,(0{,}018 \times n + q - Q),$$

welche Gleichung nur einen speciellen Fall des in §. 430 ausgesprochenen Satzes darstellt, der dort bereits geprüft und bestätigt wurde. Da die Differenz der Molecularwärmen, wie auch die Lösungswärme selbst, sowohl positiv als negativ sein kann, so kann auch der Einfluss der Temperatur in verschiedenem Sinne sich äussern. Für die meisten Lösungen wasserfreier Salze ist nach §. 446 die Differenz der Wärmecapacitäten positiv, da die Molecularwärme der Lösung die Wärmecapacität des Lösungswassers nicht viel übersteigt oder darunter bleibt; die Lösungswärme ist für wasserfreie Salze (die kein Krystallwasser binden, siehe unten §. 452) in der Regel negativ. Wo beides zusammentrifft, muss die bei der Lösung absorbirte Wärmemenge mit steigender Temperatur kleiner werden. — Die Lösungswärme des Chlorkaliums ist bei etwa 18° in viel Wasser (K Cl, Aq) = — 4,4 Cal.; die Molecularwärme des festen Chlorkaliums ist $q = 0{,}013$ Cal., die Molecularwärme der Lösung $KCl + 200\,H_2O$ ist $Q = 3{,}565$ Cal. Die fragliche Differenz der Molecularwärmen wird danach $0{,}018 \times 200 + 0{,}013 - 3{,}565 = +\,0{,}048$ Cal.; mit steigender Temperatur wird also die negative Lösungswärme des Chlorkaliums für jeden Grad um 0,048 Cal. oder etwa 1 Proc. des Werthes bei 18° kleiner, d. h. es werden 0,048 Cal. weniger absorbirt.

Ist die Lösungswärme positiv, so nimmt dieselbe nur dann mit steigender Temperatur ab, wenn die in Betracht kommende Differenz der Wärmecapacität negativ ist. So verhält es sich z. B. bei der Absorption des Ammoniaks in Wasser. Die Molecularwärme der Lösung $NH_3 + 200\,H_2O$ ist etwa um 0,006 Cal. grösser als die Molecularwärme des Ammoniaks und des Wassers zusammen. Um diesen Betrag nimmt daher die Absorptionswärme des Ammoniaks, die bei 18° = + 8,4 Cal. ist, für jeden Grad Temperaturerhöhung ab.

Merkwürdigerweise findet man gar nicht selten auch den umgekehrten Fall, dass die positive oder negative Lösungswärme ihrem absoluten Werthe nach zunimmt, wenn die Temperatur steigt. Die Absorption des Chlorwasserstoffs in viel Wasser *entwickelt* Wärme, deren Menge bei höherer Temperatur um 0,046 Cal. für jeden Grad *grösser werden* muss, da die Molecularwärme der Lösung $HCl + 200\,H_2O$ von der Summe der Molecularwärmen ihrer Bestandtheile um 0,046 übertroffen wird. — Bei der Weinsäure übersteigt dagegen die Molecularwärme der Lösung $C_4H_6O_6 + 200\,H_2O$ die Molecularwärmen der festen Säure und des Wassers zusammen um 0,013 Cal., während die Lösungswärme negativ ist (— 3,45 Cal. bei 18°). Die Auflösung der Weinsäure muss bei *höherer Temperatur* unter *grösserer Wärmeabsorption* erfolgen.

Durch Veränderung der Temperatur kann unter Umständen die Lösungswärme gleich Null und weiterhin negativ werden, wenn sie anfänglich positiv war oder umgekehrt. Es fand sich z. B. die Lösungs-

wärme des wasserfreien Natriumsulfates (Na_2SO_4, 200 H_2O) = + 0,38 Cal. bei 21° und = — 0,09 Cal. bei 3°. Eine solche Umkehrung des Vorzeichens kann freilich nur selten direct constatirt werden, da die calorimetrischen Messungen auf ein enges Temperaturintervall beschränkt sind. Aber man erkennt leicht nach der specifischen Wärme, dass dieselbe häufig bei der Bildung von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen bei nicht sehr hohen Temperaturen eintreten muss. Als Beispiel sei die Mischung von 40 Proc. Alkohol mit 60 Proc. Wasser betrachtet, welche bei 17° für ein Moleculargewicht Alkohol 1,32 Cal. entwickelt. Diese Wärmemenge muss nach den Wärmecapacitäten des Wassers, des Alkohols und der Mischung bei erhöhter Temperatur um 0,017 Cal. für jeden Grad kleiner werden; bei einer um etwa 61° höheren Temperatur (gegen 78°, in der Nähe des Siedepunktes des Alkohols) wird daher die Mischungswärme gleich Null und weiterhin vermuthlich negativ werden.

Der Ueberschuss der Molecularwärmen der Lösungen nimmt nach §. 446 mit steigender Verdünnung zu. Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur wird daher auch durch die Verdünnung beeinflusst.

451. Man hat für eine sehr grosse Anzahl verschiedenartiger Substanzen die Lösungswärmen gemessen, um dieselben als Hülfsgrössen bei anderen Untersuchungen zu benutzen (§§. 437, 439). Die Vergleichung derselben unter einander hat aber bisher keine wichtigeren allgemein gültigen Resultate ergeben. Die folgende ausgewählte Zusammenstellung soll hauptsächlich nur einen Ueberblick über die Grösse der Lösungswärmen bei verschiedenen chemischen Verbindungen gestatten. Die Zusammenstellung giebt für jede der genannten Substanzen den Wärmewerth der Lösung bei circa 18° in einer grossen Wassermenge (vergl. §. 449), bezogen auf die durch die beigesetzte Formel repräsentirte Gewichtsmenge.

Gasförmige Stoffe.

Substanz	Formel	Lösungswärme bei 18 bis 20° in viel Wasser. Grosse Calorien
Chlor	Cl_2	+ 4,87
Schwefelwasserstoff	H_2S	+ 4,75
Kohlendioxyd	CO_2	+ 5,88
Schwefeldioxyd	SO_2	+ 7,69
Ammoniak	NH_3	+ 8,43
Fluorwasserstoff	HFl	+ 11,80
Chlorwasserstoff	HCl	+ 17,31
Bromwasserstoff	HBr	+ 19,94
Jodwasserstoff	HJ	+ 19,21

Flüssige Stoffe.

Substanz	Formel	Lösungswärme bei 18 bis 20° in viel Wasser. Grosse Calorien
Methylalkohol	CH_4O	+ 2,0
Aethylalkohol	C_2H_6O	+ 2,54
Propylalkohol	C_3H_8O	+ 3,05
Isopropylalkohol	C_3H_8O	+ 3,45
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	+ 2,9
Amylalkohol (Gährungs-)	$C_5H_{12}O$	+ 2,8
Glycerin	$C_3H_8O_3$	+ 1,5
Aldehyd	C_2H_4O	+ 3,6
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	+ 5,94
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	+ 0,42
Schwefeltrioxyd	SO_3	+ 39,17
Schwefelsäure	SO_4H_2	+ 17,85
Schwefelsäurehydrat	$SO_4H_2 + H_2O$	+ 11,58

Feste Stoffe.

Substanz	Formel	Lösungswärme bei 18 bis 20° in viel Wasser. Grosse Calorien
Selendioxyd	SeO_2	— 0,92
Arsentrioxyd	As_2O_3	— 7,55
Phosphorpentoxyd	P_2O_5	+ 35,68
Phosphorsäure (Ortho-)	PO_4H_3	+ 2,69
Jodsäure	JO_3H	— 2,17
Borsäure	BoO_3H_3	— 5,39
Oxalsäure	$C_2H_2O_4 + 2H_2O$	— 8,56
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	— 3,60
Kaliumhydroxyd	KOH	+ 12,5
Kaliumhydroxyd (kryst. Hydrat)	$KHO + 2H_2O$	— 0,03
Lithiumchlorid	$LiCl$	+ 8,44
Natriumchlorid	$NaCl$	— 1,18
Kaliumchlorid	$KaCl$	— 4,44

Feste Stoffe.

Substanz	Formel	Lösungswärme bei 18 bis 20° in viel Wasser. Grosse Calorien
Lithiumnitrat	$LiNO_3$	+ 0,30
Natriumnitrat	$NaNO_3$	— 5,03
Kaliumnitrat	KNO_3	— 8,52
Silbernitrat	$AgNO_3$	— 5,44
Natriumbromid	$NaBr$	— 0,19
Natriumbromid (Hydrat)	$NaBr + 2 H_2O$	— 4,71
Kaliumbromid	KBr	— 5,08
Natriumjodid	NaJ	+ 1,22
Natriumjodid (Hydrat)	$NaJ + 2 H_2O$	— 4,01
Kaliumjodid	KJ	— 5,11
Natriumplatinchlorid	Na_2PtCl_6	+ 8,54
Kaliumplatinchlorid	K_2PtCl_6	— 13,76
Natriumsulfat	Na_2SO_4	+ 0,46
Natriumsulfat (Hydrat)	$Na_2SO_4 + 10 H_2O$	— 18,76
Kaliumsulfat	K_2SO_4	— 6,38
Kaliumchlorat	$KClO_3$	— 10,04
Kaliumdichromat	$K_2Cr_2O_7$	— 16,70
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	+ 6,49
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	— 3,88
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	— 6,32
Calciumchlorid	$CaCl_2$	+ 17,41
Calciumchlorid (Hydrat)	$CaCl_2 + 6 H_2O$	— 4,34
Calciumjodid	CaJ_2	+ 27,69
Calciumnitrat	CaN_2O_6	+ 3,95
Strontiumchlorid	$SrCl_2$	+ 11,14
Strontiumnitrat	SrN_2O_6	— 4,62
Baryumchlorid	$BaCl_2$	+ 2,07
Baryumnitrat	BaN_2O_6	— 9,40
Magnesiumchlorid	$MgCl_2$	+ 35,92
Magnesiumchlorid (Hydrat)	$MgCl_2 + 6 H_2O$	+ 2,95
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	+ 20,28
Magnesiumsulfat (Hydrat)	$MgSO_4 + 7 H_2O$	— 3,80
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	+ 15,63
Zinksulfat	$ZnSO_4$	+ 18,43
Zinksulfat (Hydrat)	$ZnSO_2 + 7 H_2O$	— 4,26

Feste Stoffe.

Substanz	Formel	Lösungswärme bei 18 bis 20° in viel Wasser. Grosse Calorien
Cadmiumchlorid	$Cd Cl_2$	+ 3,01
Cadmiumjodid	$Cd J_2$	— 0,96
Manganchlorid	$Mn Cl_2$	+ 16,01
Manganchlorid (Hydrat)	$Mn Cl_2 + 4 H_2O$	+ 1,54
Eisenchlorür	$Fe Cl_2$	+ 17,90
Kobaltchlorür	$Co Cl_2$	+ 18,34
Nickelchlorür	$Ni Cl_2$	+ 19,17
Nickelchlorür (Hydrat)	$Ni Cl_2 + 6 H_2O$	— 1,16
Kupferchlorid	$Cu Cl_2$	+ 11,08
Kupfersulfat	$Cu S O_4$	+ 15,80
Kupfersulfat (Hydrat)	$Cu S O_4 + 5 H_2O$	— 2,75
Bleichlorid	$Pb Cl_2$	— 6,80
Quecksilberchlorid	$Hg Cl_2$	— 3,30
Goldchlorid	$Au Cl_3$	+ 4,45
Goldchlorid (Hydrat)	$Au Cl_3 + 2 H_2O$	— 1,69
Zinnchlorür	$Sn Cl_2$	+ 0,35
Zinnchlorür (Hydrat)	$Sn Cl_2 + 2 H_2O$	— 5,37
Zinnchlorid	$Sn Cl_4$	+ 29,92
Aluminiumchlorid	$Al_2 Cl_6$	+ 153,69
Eisenchlorid	$Fe_2 Cl_6$	+ 63,36
Phosphortrichlorid	$P Cl_3$	+ 65,14
Natriumformiat	$Na C H O_2$	— 0,5
Natriumacetat	$Na C_2 H_3 O_2$	+ 4,2
Natriumbutyrat	$Na C_4 H_7 O_2$	+ 4,2
Natriumvalerat	$Na C_5 H_9 O_2$	+ 7,3
Natriumoxalat	$Na_2 C_2 O_4$	— 4,3
Natriumtartrat	$Na_2 C_4 H_4 O_6$	— 1,1
Natriumbenzoat	$Na C_7 H_5 O_2$	+ 0,8
Rohrzucker	$C_{12} H_{22} O_{11}$	— 0,8

Zur Erläuterung dieser Tabelle möge zunächst darauf aufmerksam gemacht sein, dass unter den untersuchten gasförmigen Substanzen die Halogenwasserstoffe sich mit grösster Wärmeentwickelung lösen. Dieselben werden auch nach anderen Anzeichen von dem Wasser besonders fest gebunden. Durch Kochen kann z. B. Ammoniak oder Schwefeldioxyd aus

wässeriger Lösung ausgetrieben werden, Chlorwasserstoff aber nicht (vergl. §. 53). Man hat im Zusammenhange damit vermuthet, dass die Halogenwasserstoffe nicht einfach in Wasser gelöst, sondern mit Wasser nach festen Verhältnissen zu Hydraten verbunden in der Lösung enthalten seien. In der That lassen sich solche Verbindungen unter geeigneten Umständen krystallisirt erhalten, z. B. das Hydrat $HCl + 2H_2O$. Diese Verbindungen sind indessen sehr wenig beständig. Das Hydrat $HCl + 2H_2O$ zersetzt sich unter Atmosphärendruck schon bei — 18° (vergl. §. 530). Ueberdies sind derartige Hydrate auch von anderen Gasen bekannt, deren Lösungswärme kleiner ist, und diese Hydrate können sogar beständiger sein als das Hydrat des Chlorwasserstoffs. Ein Hydrat des Chlors, $Cl_2 + 8H_2O$, zersetzt sich erst bei 9,6°, ein Hydrat des Schwefeldioxydes, $SO_2 + 7H_2O$, bei 7,1° unter Atmosphärendruck. Es ist darnach nicht sicher, dass die grosse Lösungswärme der Halogenwasserstoffe und die Beständigkeit ihrer Lösungen auf Hydratbildung beruhe.

Unter den flüssigen Stoffen sind einige homologe Alkohole genannt. Die Mischung derselben mit viel Wasser entwickelt mit dem Moleculargewicht steigende Wärmemengen bis zu den Propylalkoholen. Die höheren Glieder haben wieder kleinere Lösungswärme. Bekanntlich ist auch die Löslichkeit derselben in Wasser geringer. Isobutyl- und Amylalkohol mischen sich nicht mehr in jedem Verhältniss mit Wasser.

Bezüglich der festen Körper sind einige weitere Thatsachen hervorzuheben, welche die Lösungswärme von der chemischen Zusammensetzung, speciell von dem Atomgewicht der Elemente abhängig erscheinen lassen. Die Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate der Alkalimetalle zeigen regelmässig kleiner (oder negativ grösser) werdende Lösungswärme mit steigendem Atomgewichte vom Lithium zum Kalium:

	R = Li	Na	K
(RCl, Aq)	+ 8,44	— 1,18	— 4,44
(RBr, Aq) . . .	—	— 0,19	— 5,08
(RJ, Aq)	—	+ 1,22	— 5,11
(RNO_3, Aq) . . .	+ 0,30	— 5,03	— 8,52

Ebenso deutlich nimmt bei den Chloriden und Nitraten der alkalischen Erdmetalle die Lösungswärme mit steigendem Atomgewicht ab:

	R = Mg	Ca	Sr	Ba
(RCl_2, Aq) . . .	+ 35,92	+ 17,41	+ 11,14	+ 2,07
(RN_2O_6, Aq) . .	—	+ 3,95	— 4,62	— 9,40

Auch die Lösungswärmen der Chloride von Zink, Cadmium und Quecksilber lassen sich in dieselbe Reihe einordnen an dem Platze, der diesen Elementen durch das Gesetz der Atomgewichtsperioden (§. 216) angewiesen wird:

	R = Zn	Cd	Hg
(RCl_2, Aq) . . .	+ 15,36	+ 3,01	— 3,30

Was den Einfluss der negativen Bestandtheile betrifft, so sieht man, dass in beiden betrachteten Gruppen die Lösungswärme der Nitrate kleiner (stärker negativ) ist, als die Lösungswärme der entsprechenden Halogenverbindungen. Das Atomgewicht der Halogene scheint dagegen weniger

entscheidenden Einfluss auszuüben. Die Jodide haben häufig grössere, zuweilen auch kleinere Lösungswärme als die Chloride, z. B.:

	R = Cl	J
(CaR_2, Aq)	+ 17,41	+ 27,69
(CdR_2, Aq)	+ 3,01	— 0,96

Ob die anderen angedeuteten Regelmässigkeiten in weiterem Umfange Geltung haben, lässt sich aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial noch nicht ersehen.

452. Der Vorgang der Auflösung ist sicher in vielen Fällen von einer chemischen Einwirkung des Lösungswassers auf die löslichen Stoffe begleitet. Durchmustert man die Lösungswärmen verschiedener Stoffe mit Rücksicht auf diesen Umstand, so erkennt man unschwer, dass dieselben nur da positiv sind, wo eine chemische Einwirkung des Wassers nachweisbar oder wahrscheinlich ist. Dagegen lösen sich diejenigen Stoffe, welche voraussichtlich eine solche Einwirkung nicht erleiden, mit wenigen Ausnahmen unter Wärmebindung.

Manche der in obiger Tabelle aufgezeichneten Stoffe, für welche die Lösungswärme hohen positiven Werth hat, werden von dem Wasser tiefgreifend zersetzt. Das Phosphortrichlorid z. B. wird heftig und vollständig in phosphorige Säure und Chlorwasserstoff zerlegt; dieselbe Zerlegung in Chlorwasserstoff und Hydroxyd erleidet theilweise das Eisenchlorid und wahrscheinlich das Aluminiumchlorid. Manche Oxyde, wie z. B. das Phosphorpentoxyd (oder auch das Schwefeltrioxyd) werden von Wasser zerlegt und in die betreffenden Säuren umgewandelt. Der Wärmewerth dieser Zersetzungen ist in der scheinbaren Lösungswärme jener Verbindungen enthalten und verdeckt uns die wahre Lösungswärme.

Andere zahlreichere Verbindungen erleiden zwar durch die Einwirkung des Wassers keine solche Zersetzungen, aber sie verbinden sich mit dem Wasser nach festen Verhältnissen zu Hydraten oder Krystallwasserverbindungen. Von den wenig beständigen Hydraten gasförmiger Stoffe war oben (§. 451) schon die Rede. Krystallisirte Hydrate von grösserer Beständigkeit scheiden sich aus den Lösungen sehr vieler Salze ab, und zwar vornehmlich solcher Salze, die bei ihrer Auflösung in wasserfreiem Zustande Wärme entwickeln. Diese Hydrate aber lösen sich ausnahmslos mit kleinerer Wärmeentwickelung als die entsprechenden wasserfreien Salze, und meistens sogar, mit ganz wenigen Ausnahmen, unter Wärmeabsorption. Die obige Tabelle zeigt an zahlreichen Beispielen die Erscheinung, dass die zum Theil sehr beträchtliche positive Lösungswärme negativ werden kann, wenn das wasserfreie Salz in das Hydrat übergeht, z. B. an dem Kaliumhydroxyd, dem Chlorcalcium, dem Kupfersulfat etc. Die genannten Verbindungen werden wegen ihrer starken Verwandtschaft zum Wasser häufig als wasserentziehende Mittel verwendet; aber ihre Hydrate, in welchen jene Verwandtschaft befriedigt ist, lösen sich unter Wärmeabsorption. — Wo die Lösungswärme des wasserfreien Salzes schon negativ ist, wie z. B. bei Bromnatrium, da löst sich das Hydrat mit grösserer Wärmeabsorption, und wo ein Hydrat bei der Auflösung noch Wärme entwickelt, wie bei Magnesiumchlorid oder Manganchlorid, da ist doch die Lösungswärme des Hydrates erheblich kleiner als diejenige des wasserfreien Salzes.

Die ausnahmsweise positive Lösungswärme einiger Krystallwasserverbindungen ist vermuthlich dadurch zu erklären, dass dieselben noch nicht vollständig mit Wasser gesättigt sind. Denn die Lösungswärme der Hydrate ist in der Regel erst dann negativ, wenn dieselben die grösstmögliche Wassermenge aufgenommen haben. Entwässert man z. B. das Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$ theilweise, so findet man zwar erheblich kleinere Lösungswärmen als für das wasserfreie Salz, aber immer noch Wärmeentwickelung, wenn nicht mindestens $6H_2O$ in der Verbindung enthalten sind. (Die Lösungswärme beträgt für $MgSO_4 = + 20{,}28$, für $MgSO_4 + H_2O = + 13{,}3$, für $MgSO_4 + 5H_2O = + 2{,}0$, für $MgSO_4 + 6H_2O = - 0{,}1$ und für $MgSO_4 + 7H_2O = - 3{,}8$ Cal.)

Die Hydrate, in welchen die Verwandtschaft zum Wasser befriedigt ist, werden durch ihre Lösungswärme neben diejenigen wasserfreien Substanzen gestellt, welche überhaupt keine Neigung haben, sich mit Wasser zu verbinden. Denn wie die grösste Mehrzahl der (aus wässeriger Lösung krystallisirenden) Hydrate der Salze, so lösen sich auch alle Salze, die keine Krystallwasserverbindungen bilden, unter Wärmeabsorption. Besonders lehrreich ist in dieser Hinsicht die Vergleichung der Salze des Kaliums und des Natriums. Viele Natriumsalze lösen sich wasserfrei unter Wärmeentwickelung; sie krystallisiren aber aus wässeriger Lösung als Hydrate, welche bei ihrer Auflösung Wärme absorbiren. Die Kaliumsalze dagegen krystallisiren fast alle wasserfrei und lösen sich unter bedeutender Wärmebindung. Das Kaliumcarbonat allein hat positive Lösungswärme; dasselbe bildet aber auch Hydrate. — Die Lösungswärme des Chlor- und Bromcadmiums ist positiv, und beide Salze bilden Krystallwasserverbindungen; das Jodcadmium dagegen krystallisirt wasserfrei und löst sich mit negativem Wärmewerth. — Auch wasserfreie Säuren, die aus wässeriger Lösung krystallisirt erhalten werden können (z. B. die Jodsäure, die Borsäure), und sogar manche säurebildende Oxyde, deren Hydroxyde leicht zersetzbar sind (z. B. Selendioxyd, Arsentrioxyd), lösen sich unter Wärmeabsorption.

Man wird daher zu der Ansicht geführt, dass die Lösungswärme fester Körper an sich negativ ist; dieselbe scheint nur da positiv, wo der positive Wärmewerth chemischer Vorgänge (Zersetzung oder Hydratbildung) darin enthalten ist. Die wasserfreien Salze, welche Hydrate bilden können, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, lösen sich als Hydrate in dem Rest des Lösungsmittels. Es war schon mehrfach zu erwähnen, dass auch andere Gründe die Existenz von Verbindungen der gelösten Stoffe mit Wasser nach festen Verhältnissen in wässerigen Lösungen vermuthen lassen (vergl. §§. 35, 514, 519). Die Betrachtung der Lösungswärmen unterstützt diese Vermuthung.

Positive Lösungswärme darf immer als Merkmal einer chemischen Einwirkung des Lösungswassers angesehen werden; aber negative Lösungswärme schliesst nicht überall aus, dass die Auflösung trotzdem von chemischen Vorgängen im engeren Sinne begleitet sei. Manche Salze, welche Krystallwasserverbindungen bilden können, lösen sich dennoch in wasserfreiem Zustande unter Wärmeabsorption (z. B. Chlornatrium, Strontiumnitrat). Möglicherweise wird hier der positive Wärmewerth der Hydratbildung durch die negative Lösungswärme des Hydrats übertroffen.

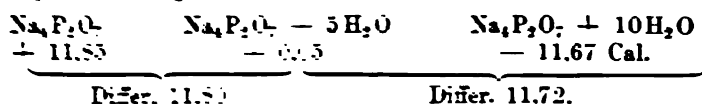
453. Da man annehmen darf, dass die Salze in wässeriger Lösung bei gleicher Temperatur in demselben Zustande enthalten sind, ob sie wasserfrei oder als Hydrate aufgelöst werden, so kann man nach §. 436 aus den Lösungswärmen den Wärmewerth für die Aufnahme des Krystallwassers, die Hydrationswärme, berechnen. Man findet dieselbe, indem man von der Lösungswärme des wasserfreien Salzes diejenige seines Hydrats subtrahirt. Es beträgt z. B. die Lösungswärme des wasserfreien Kupfersulfats + 15,80, diejenige des Hydrats $CuSO_4 + 5\,H_2O = -2{,}75$; die Hydrationswärme desselben Salzes für $5\,H_2O$ ist daher $= +15{,}80 - (-2{,}75) = +18{,}55$ Cal. oder für je $1\,H_2O = 3{,}71$ Cal. In gleicher Weise ist für die in folgender Tabelle zusammengestellten Salze die Hydrationswärme aus den Lösungswärmen der wasserfreien und gewässerten Salze berechnet worden.

Formel der Salze	Hydrationswärme im Ganzen Cal.	Hydrationswärme für je $1\,H_2O$ im Mittel Cal.
$MgCl_2 + 6\,H_2O$ . . .	32,97	5,49
$BaBr_2 + 2\,H_2O$ . . .	9,11	4,55
$CuSO_4 + 5\,H_2O$ . . .	18,55	3,71
$CaCl_2 + 6\,H_2O$ . . .	21,75	3,63
$MgSO_4 + 7\,H_2O$ . . .	24,08	3,58
$ZnSO_4 + 7\,H_2O$ . . .	22,69	3,24
$C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$ . . .	6,42	3,21
$Na_2PtCl_6 + 6\,H_2O$ . . .	19,17	3,19
$SrCl_2 + 6\,H_2O$ . . .	18,64	3,11
$CaN_2O_6 + 4\,H_2O$ . . .	11,20	2,80
$Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ . . .	28,47	2,37
$Na_4P_2O_7 + 10\,H_2O$ . . .	23,52	2,35
$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ . . .	19,22	1,92
$CdCl_2 + 2\,H_2O$ . . .	2,25	1,12

Die Aufnahme des Krystallwassers erfolgt stets unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, wie man in der Tabelle sieht. Die Hydrationswärme übersteigt im Allgemeinen die Lösungswärme der gesättigten Hydrate dem absoluten Werthe nach. — Um die einzelnen Salze unter einander besser vergleichen zu können, ist in der letzten Spalte der durchschnittliche Wärmewerth für die Aufnahme von je einem Moleculargewicht Wasser, d. i. die mittlere Hydrationswärme, angegeben, nach welcher die aufgeführten Stoffe zugleich geordnet sind. Von allen untersuchten Salzen hat das Chlormagnesium die grösste, das Chlorcadmium die kleinste mittlere Hydrationswärme. Für letzteres Salz ist die Hydrationswärme kleiner als die Schmelzwärme des aufgenommenen Wassers ($2 \times 1{,}42$ Cal. für $2\,H_2O$). Die Bildung der Krystallwasserverbindung aus festem Salz

und Eis würde daher in diesem Falle unter Wärmeabsorption stattfinden.

In derselben Weise wie die gesammte und mittlere Hydrationswärme kann man auch den Wärmewerth für die Aufnahme eines Theiles des Krystallwassers bestimmen, indem man die Lösungswärme der Salze mit kleinerem Wassergehalt, welche durch Entwässern der gesättigten Hydrate in heisser trockener Luft oder durch Krystallisation unter besonderen Umständen zu erhalten sind, bestimmt. Solche Bestimmungen haben das bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass die einzelnen Krystallwassermolecüle nur ausnahmsweise mit gleichem Wärmewerth aufgenommen werden. In dem Natriumpyrophosphat allein darf man gleich grossen Wärmewerth für alle $10 H_2O$ annehmen; denn es beträgt die Lösungswärme von:



$Na_4P_2O_7$ $Na_4P_2O_7 + 5 H_2O$ $Na_4P_2O_7 + 10 H_2O$
$+ 11.85$ $-$ [illegible] $- 11.67$ Cal.

Differ. 11.[illegible]   Differ. 11.72.

Die Differenzen 11.[illegible] und 11.72 stellen die Wärmewerthe der Aufnahme des 1ten bis 5ten und des 6ten bis 10ten H_2O dar; die erste und die zweite Hälfte des Krystallwassers werden demnach unter völlig gleicher Wärmeentwickelung aufgenommen. — Anders verhält sich z. B. schon das saure Natriumorthophosphat $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$. Dieses Salz kann man auch mit $7 H_2O$ aus heisser concentrirter Lösung krystallisirt erhalten, und mit $2 H_2O$ durch Verwittern des gesättigten Hydrats an trockener Luft. Für diese drei Hydrate und für das wasserfreie Salz findet man aber:

	Lösungswärme	Differenz
Na_2HPO_4	$-$ [illegible]	
		6.03
$Na_2HPO_4 + 2 H_2O$ . . .	$-$ [illegible]	
		11.25
$Na_2HPO_4 + 7 H_2O$ . . .	$-$ [illegible]	
		11.19
$Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ . . .	$-$ [illegible]	

Das 3te bis 7te H_2O und das 8te bis 12te H_2O entwickeln gleich grosse Wärmemengen (2.24 Cal. für je ein H_2O), die ersten beiden H_2O aber erheblich mehr (nämlich 3,01 Cal. jedes). — Für die meisten anderen untersuchten Salze haben sich noch verwickeltere Erscheinungen ergeben. Aus der Lösungswärme zahlreicher theilweise entwässerter Salzproben folgt z. B., dass der Wärmewerth der Anlagerung des Krystallwassers an Chlorstrontium beträgt für das

1te	2te	3te	4te	5te	6te H_2O
5,62	3,80	2,46	2,45	2,33	2,34 Cal.

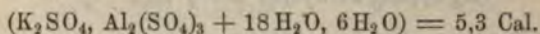
oder an das Magnesiumsulfat für das

1te	2te	3te	4te	5te	6te	7te H_2O
6,98	2,30	3,40	3,40	2,17	2,17	3,66 Cal.

Bei dem Chlorstrontium entwickelt das erste H_2O (welches beim Entwässern zuletzt ausgetrieben wird) am meisten Wärme, die folgenden bis zum letzten immer weniger, das dritte und vierte, wie das fünfte und sechste jedoch gleich viel. Bei dem Magnesiumsulfat ist die Wärmeentwickelung wieder für das erste H_2O am grössten, sie nimmt aber für die folgenden nicht continuirlich ab; vielmehr findet man die zweitgrösste Wärmeentwickelung bei der Aufnahme des letzten, die kleinste bei der Aufnahme des fünften und sechsten, und des zweiten H_2O, während das dritte und vierte wieder grössere Wärmemengen liefert. — Die Erscheinung, dass die einzelnen H_2O öfter paarweise gleich grosse Wärmemengen entwickeln, beobachtet man bei den meisten anderen der untersuchten Salze auch. Vielleicht deutet dieselbe auf eine symmetrische Anordnung der einzelnen Wassermolecüle hin. Im Ganzen aber muss man aus der Betrachtung der Hydrationswärme schliessen, dass *die Molecüle des Krystallwassers nicht alle gleichartig von den Salzmolecülen gebunden werden.*

454. Die Auflösung ist zuweilen auch von chemischen Vorgängen begleitet, die unter *Wärmeabsorption* verlaufen, von *Zersetzungen*. Die meisten *Doppelsalze* namentlich zersetzen sich höchst wahrscheinlich beim Auflösen in ihre einfacheren Bestandtheile. Dies wird durch mancherlei Anzeichen, z. B. durch Diffusionserscheinungen, gestützt, und durch calorimetrische Beobachtungen bestätigt. Die *Lösungswärme der Doppelsalze* ist gewöhnlich absolut genommen *kleiner*, als die Summe der Lösungswärmen ihrer Bestandtheile; wenn man die Bestandtheile *nach einander in derselben* Wassermenge löst, entwickelt sich im Ganzen *ebenso viel* Wärme, als wenn man Lösungen der getrennten Bestandtheile herstellt, und die Vermischung der getrennten Lösungen erfolgt ohne merklichen Wärmewerth. Diese Thatsachen werden alle durch die Annahme erklärt, dass die Doppelsalze bei der Auflösung sich unter Wärmeabsorption zerlegen, und dass die Bestandtheile in der Lösung sich nicht verbinden.

Die Lösungswärme des Kaliumalauns, $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, beträgt: — 19,7 Cal.; die Lösungswärme des Aluminiumsulfats, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, in reinem Wasser: — 8,2 Cal., und fast genau ebenso viel in einer Lösung von Kaliumsulfat: — 8,0 Cal. Eine Einwirkung der beiden Salze in der Lösung ist also thermisch nicht wahrnehmbar. Die Lösungswärme des Kaliumsulfats ist: $(K_2SO_4, Aq) = -6{,}4$ Cal.; die Herstellung einer Lösung, welche *beide* Bestandtheile des Alauns enthält, absorbirt daher $6{,}4 + 8{,}0 = 14{,}4$ Cal., d. i. um 5,3 Cal. *weniger* als die Auflösung des Alauns, welche zu demselben Endzustande führt. Die *Differenz* muss von der Zersetzung des Doppelsalzes in seine Bestandtheile herrühren; dieselbe ist (nach §. 436) gleich dem Wärmewerth der Bildung des krystallisirten Alauns aus seinen festen Bestandtheilen und Wasser:



$$(K_2SO_4,\ Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O,\ 6H_2O) = 5{,}3 \text{ Cal.}$$

Kaliumsulfat bildet u. a. auch mit den Sulfaten des Magnesiums, des Zinks und des Kupfers Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel $K_2M(SO_4)_2 + 6H_2O$. Die Lösungswärmen dieser Doppelsalze und ihrer Bestandtheile in wasserfreiem Zustande und als krystallisirte Hydrate sind

bekannt, und die Bildungswärme der Doppelsalze kann daraus berechnet werden, wie folgt:

	M =	Mg	Zn	Cu
1	$(K_2M(SO_4)_2, Aq)$	10,6	7,9	9,4
2	$(K_2M(SO_4)_2 + 6H_2O, Aq)$ . . .	— 10,0	— 11,9	— 13,6
3	(MSO_4, Aq)	20,3	18,4	15,8
4	(MSO_4, K_2SO_4, Aq)	13,9	12,0	9,4
5	(MSO_4, K_2SO_4)	3,3	4,1	0,0
6	$(MSO_4, K_2SO_4, 6H_2O)$	23,9	23,9	23,0
7	$(MSO_4, 7H_2O)$	24,1	22,7	—

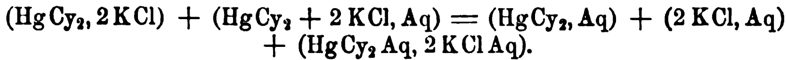
Die Vermischung der gelösten Bestandtheile verräth auch in diesem Falle keine Einwirkung. Die Lösungswärme der wasserfreien Doppelsalze (1.) ist kleiner als die Summe der Lösungswärmen der wasserfreien Bestandtheile (4.), ausgenommen die Kupfersalze. Das wasserfreie Kupferkaliumsulfat würde sich demnach aus den wasserfreien Bestandtheilen ohne Wärmewerth bilden; die beiden anderen Doppelsalze unter Entwickelung von 3,3, resp. 4,1 Cal. (5.). — Die Lösungswärme der krystallwasserhaltigen Doppelsalze (2.) ist bedeutend geringer; die Bildung derselben aus den wasserfreien Bestandtheilen und Wasser (6.) würde in allen drei Fällen beträchtliche und zwar nahe gleich grosse Wärmemengen hervorbringen. Vergleicht man die Bildung der krystallisirten Doppelsalze, die $6H_2O$ enthalten, mit der Bildung der krystallisirten einfachen Sulfate, welche $7H_2O$ aufnehmen (7.), so findet man auch nahe gleiche Wärmewerthe. Der Austausch von H_2O gegen K_2SO_4 würde von sehr geringem thermischem Effect begleitet sein (vergl. §. 327).

Einige andere Doppelsalze verhalten sich nicht wie die betrachteten Doppelsulfate; dieselben scheinen vielmehr in wässeriger Lösung nicht oder doch nicht vollständig zersetzt zu sein. Man beobachtet nämlich bei der Vermischung ihrer gelösten Bestandtheile Wärmeentwickelung, welche durch keine andere bekannte Ursache zu erklären ist, als durch die Entstehung von Doppelsalzen in der Lösung. Diese Erscheinung zeigt sich z. B. an den Quecksilberkaliumhalogenverbindungen, wie $HgCl_2 + 2KCl$, $HgBr_2 + 2KBr$ oder $HgCy_2 + 2KCy$. Mischt man die Lösungen, welche die Bestandtheile dieser Doppelsalze enthalten, so beobachtet man folgende Wärmewerthe:

$$(HgCl_2Aq, 2KClAq) = + 1{,}92 \text{ Cal.}$$
$$(HgBr_2Aq, 2KBrAq) = + 4{,}8 \text{ „}$$
$$(HgCy_2Aq, 2KCyAq) = + 12{,}4 \text{ „}$$

Nach der Grösse der Wärmeentwickelung scheint besonders die Cyandoppelverbindung in Lösung beständig zu sein. Die Bildung derselben in festem Zustande aus den festen Bestandtheilen bringt auch bedeutend mehr Wärme hervor, als die Bildung der Doppelsulfate, welche in Lösung zersetzt sind. Bei Berechnung der Bildungswärme muss Rücksicht auf

den Wärmewerth der Vermischung der gelösten Bestandtheile genommen werden. Es besteht die Gleichung:

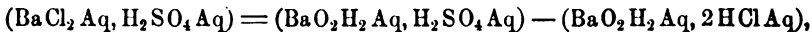


$$(HgCy_2, 2\,KCl) + (HgCy_2 + 2\,KCl, Aq) = (HgCy_2, Aq) + (2\,KCl, Aq) + (HgCy_2\,Aq, 2\,KCl\,Aq).$$

Nach den calorimetrischen Messungen beträgt die Lösungswärme des Doppelsalzes $(HgCy_2 + 2\,KCy, Aq) = -\,14{,}0$, des Quecksilbercyanids $(HgCy_2, Aq) = -\,5{,}7$, des Kaliumcyanids $(2\,KCy, Aq) = -\,3{,}0$ Cal.; daraus folgt nach obiger Gleichung die Bilduugswärme des festen Doppelsalzes $(HgCy_2, 2\,KCy) = +\,17{,}7$ Cal.

455. Unter den eigentlich chemischen Vorgängen ist die Neutralisation am ausführlichsten calorimetrisch studirt worden. Die grosse Reihe gleichartiger Erscheinungen, welche unter vergleichbaren Umständen messend verfolgt werden können, eröffnete die Aussicht auf wichtige Resultate, die nicht getäuscht worden ist.

Die Neutralisationswärme der Salze, d. i. der Wärmewerth der Bildung von Salzen aus Säuren und Basen (in verdünnter wässeriger Lösung, wo nichts Anderes bemerkt ist), kann in den meisten Fällen bequem direct gemessen werden. Aber auch indirect auf mehrfachen Wegen ist die Bestimmung oder die Controle derselben möglich. Wenn z. B. die Neutralisationswärme des Baryumsulfats bekannt ist, so kann man andere Sulfate durch Baryt, oder andere Baryumsalze durch Schwefelsäure zersetzen, um den Unterschied der Neutralisationswärmen dieser Sulfate oder der anderen Baryumsalze gegen Baryumsulfat kennen zu lernen. Denn es ist nach §. 431 z. B.:

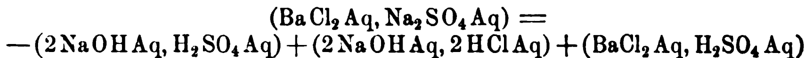


$$(BaCl_2\,Aq, H_2SO_4\,Aq) = (BaO_2H_2\,Aq, H_2SO_4\,Aq) - (BaO_2H_2\,Aq, 2\,HCl\,Aq),$$

In völliger Uebereinstimmung mit dieser Gleichung findet man:

$(BaO_2H_2\,Aq, H_2SO_4\,Aq)$	36,90	Cal.
$(BaO_2H_2\,Aq, 2\,HCl\,Aq)$	27,78	„
Differenz	9,12	Cal.
$(BaCl_2\,Aq, H_2SO_4\,Aq)$	9,15	„

Aehnlicher Weise kann man die Wechselzersetzung von beliebigen Sulfaten und Barytsalzen benutzen. Denn es ist z. B.:



$$(BaCl_2\,Aq, Na_2SO_4\,Aq) = -(2\,NaOH\,Aq, H_2SO_4\,Aq) + (2\,NaOH\,Aq, 2\,HCl\,Aq) + (BaCl_2\,Aq, H_2SO_4\,Aq)$$

Man findet in der That:

$-(2\,NaOH\,Aq, H_2SO_4\,Aq)$ . . .	$-\,31{,}38$	Cal.
$(2\,NaOH\,Aq, 2\,HCl\,Aq)$ . . .	27,49	„
$(BaCl_2\,Aq, H_2SO_4\,Aq)$	9,12	„
Summe	5,25	Cal.
$(BaCl_2\,Aq, Na_2SO_4\,Aq)$	5,24	„

Die Neutralisationswärme des Chlornatriums könnte also nach der Gleichung sehr genau gefunden werden, wenn allein die Wärmewerthe der anderen Reactionen bekannt wären. — Die Neutralisationswärmen zweier Säuren gegen eine Base kann nach §. 431 ferner dadurch controlirt

werden, dass man jede der Säuren auf das Neutralsalz der anderen einwirken lässt, unter der Voraussetzung, dass in der Lösung jedesmal dieselbe Vertheilung der Base an die Säuren eintritt. Es wurde an Beispielen gezeigt, dass man auf diesem Wege gleichfalls dieselben Differenzen erhält, wie durch directe Messung. — Die Neutralisationswärmen der meisten wichtigeren Salze sind einer Controle in der angedeuteten Weise unterworfen worden; ihre Genauigkeit ist in hohem Grade verbürgt und die Resultate der Vergleichung haben darum erhöhtes Interesse.

456. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Neutralisationswärmen verschiedener Natriumsalze. Die Zahlen beziehen sich auf die Bildung der normalen Salze aus einem Moleculargewicht Natronhydrat. Bei mehrbasischen Säuren ist also nicht die ganze Neutralisationswärme für ein Moleculargewicht der Säure, sondern die mittlere Neutralisationswärme für je ein NaOH angegeben, um zunächst eine Vergleichung unabhängig von der Basicität zu ermöglichen.

Neutralisationswärmen
der normalen Natriumsalze verschiedener Säuren
(bezogen auf ein NaOH, in verdünnter Lösung, bei 18 bis 20°).

Säure	Cal.	Säure	Cal.
Fluorwasserstoff	16,27	Schwefelsäure	15,69
Chlorwasserstoff	13,74	Schweflige Säure . . .	14,48
Bromwasserstoff	13,75	Dithionsäure	13,53
Jodwasserstoff	13,68	Selensäure	15,19
Fluorsiliciumwasserstoff .	13,31	Selenige Säure	13,51
Chlorplatinwasserstoff .	13,61	Chromsäure	12,36
Cyanwasserstoff	2,77	Kohlensäure	10,09
Ferrocyanwasserstoff . .	13,9	Ameisensäure	13,45
Unterchlorige Säure . .	9,98	Essigsäure	13,40
Chlorsäure	13,76	Propionsäure	13,48
Bromsäure	13,78	Aethylschwefelsäure . .	13,46
Jodsäure	13,81	Oxalsäure	14,14
Ueberchlorsäure	14,08	Bernsteinsäure	12,08
Salpetersäure	13,68	Aepfelsäure	13,08
Orthophosphorsäure . .	11,34	Weinsäure	12,65
Metaphosphorsäure . .	14,38	Aconitsäure	13,04
Paraphosphorsäure . .	13,18	Citronensäure	12,99
Arsensäure	11,97		

Ein Blick auf diese Tabelle lehrt, dass die Neutralisationswärme für die Mehrzahl der Säuren annähernd gleich gross ist, schwankend um 13,5 Cal. Erheblich grössere Werthe haben sich nur für Fluorwasser-

stoffsäure, Schwefelsäure und Selensäure, schweflige Säure, Metaphosphorsäure und Oxalsäure ergeben; erheblich kleinere nur für Cyanwasserstoffsäure, unterchlorige Säure, Orthophosphorsäure und Arsensäure, Kohlensäure, Chromsäure und für einige organische mehrbasische Säuren.

Geringe Neutralisationswärme zeigt sich vorwiegend bei schwächeren Säuren. Doch nimmt die Neutralisationswärme keineswegs mit der Stärke der Säuren ab oder zu. Schwefelsäure, Selensäure und Chromsäure haben der Reihe nach kleinere Neutralisationswärmen, ihrer relativen Stärke entsprechend; aber die Neutralisationswärmen von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sind merklich gleich gross, trotzdem diese Säuren nicht als gleich stark angesehen werden können. Cyanwasserstoff mit der kleinsten der angeführten Neutralisationswärmen ist allerdings eine sehr schwache Säure; aber Fluorwasserstoff mit der grössten Neutralisationswärme kann wohl nicht als die stärkste aller Säuren gelten. Im §. 464 werden noch an einzelnen Beispielen gewisse Beziehungen zwischen dem chemischen Charakter der Säuren und ihrer Neutralisationswärmen besprochen werden. Allgemein gültige derartige Beziehungen scheinen jedoch nach den bisherigen Erfahrungen nicht zu bestehen.

457. Gleichwohl sind die Unterschiede der Neutralisationswärmen charakteristisch für die verschiedenen Säuren; sie wiederholen sich bei der Neutralisation mit anderen Basen.

Die Neutralisation einiger löslicher basischer Hydroxyde in verdünnter wässeriger Lösung für Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Salpetersäure und Essigsäure hat folgende Wärmewerthe (auf äquivalente Mengen der normalen Salze bezogen, wie in der vorangehenden Tabelle) ergeben:

Wärmewerth der Neutralisation verschiedener gelöster Basen (für äquivalente Mengen der normalen Salze).

Metall der Base	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Lithium	15,64	13,85	—	—
Natrium	15,69	13,74	13,68	13,39
Kalium	15,64	13,75	13,77	13,21
Calcium	15,57[1]	13,95	—	—
Strontium	—	13,81	—	—
Baryum	—	13,89	14,13	13,45
Thallium	15,56	13,76[1]	13,69	—
Ammonium	14,07	12,27	12,32	12,01
Hydroxylamin	10,79	9,76	—	—
Tetramethylammonium	15,51	13,74	—	—
Triäthylsulfonium	15,30	13,72	—	—
Platodiammonium	15,42	13,65	—	—

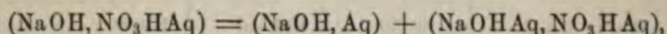
[1]) Wenn das entstehende Salz gelöst bleibt.

Nach dieser Zusammenstellung ist die Neutralisationswärme für verschiedene Salze einer Säure nahe gleich gross, wenn letztere in verdünnter wässeriger Lösung durch gelöste Basen neutralisirt wird. Dies gilt nicht nur für die löslichen Hydroxyde der Metalle, sondern auch für zusammengesetztere Basen, wie Triäthylsulfonium, Platindiammonium, Tetramethylammonium. Das Ammoniak und das Hydroxylamin bilden dagegen Ausnahmen; die Neutralisation derselben bringt durchgehends kleinere Wärmemengen hervor (vergl. §. 465).

Die Differenz der Neutralisationswärme verschiedener Säuren mit derselben Base ist jedoch in allen angeführten Fällen, auch bei Ammoniak und Hydroxylamin, annähernd ebenso gross, wie bei der Neutralisation mit Natron. Die Neutralisationswärme der Chloride und Nitrate ist nahe gleich gross, diejenige der Acetate etwas kleiner, diejenige der Sulfate um 1,5 bis 2,0 Cal. grösser. Diese Unterschiede scheinen in der Natur der Säuren begründet zu sein (§. 464).

458. Für viele Salze kann die Neutralisationswärme nicht unter den Bedingungen gemessen werden, für welche die vorstehenden Zahlen gelten. Statt der Lösungen von Basen (oder Säuren) müssen häufig unlösliche Hydroxyde oder Oxyde zur Neutralisation verwendet werden, oder die gebildeten Salze scheiden sich als unlösliche Niederschläge aus. Solche Umstände müssen die Vergleichbarkeit stören und etwa vorhandene Regelmässigkeiten verwischen. Man kann aber aus der Neutralisationswärme für wässerige Lösungen die Neutralisationswärme für die ungelösten Stoffe berechnen, wenn man die Lösungswärmen der letzteren kennt, und mittelst der berechneten Werthe lässt sich die Vergleichung weiter ausdehnen.

Soll der Wärmewerth der Neutralisation durch ungelöste Hydroxyde verglichen werden, so hat man z. B. für Natriumnitrat die Gleichung (§. 432):



$$(NaOH, NO_3HAq) = (NaOH, Aq) + (NaOHAq, NO_3HAq),$$

d. h. um die Neutralisationswärme des ungelösten Hydroxydes zu erhalten, muss man die Lösungswärme desselben zu der Neutralisationswärme der Lösung hinzuaddiren (falls dieselbe positiv ist). — Für alle Salze einer Base wird dadurch die Neutralisationswärme um gleich viel erhöht (oder erniedrigt, falls die Lösungswärme negativ ist). Die Neutralisationswärme derselben Säuren mit verschiedenen Basen wird dadurch ungleich gross, aber die charakteristischen Unterschiede der Neutralisationswärmen verschiedener Säuren (§. 457) bleiben ungeändert. — Dieselben Differenzen erscheinen nun auch bei der Neutralisation durch unlösliche Hydroxyde.

In folgender Tabelle sind für einige Salze die Neutralisationswärmen, bezogen auf feste, ungelöste oder unlösliche, Hydroxyde, zusammengestellt; die Vergleichung wird dadurch auf die Salze der Magnesiumgruppe und einige andere ausgedehnt.

Wärmewerth der Neutralisation ungelöster Hydroxyde durch verdünnte Säuren
(bezogen auf äquivalente Mengen der normalen Salze).

Metall der Base	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Natrium	25,37	23,52	23,46	23,17
Kalium	28,10	26,03	26,23	25,67
Thallium	12,40	10,60 [1]	10,53	—
Calcium	16,96 [1]	15,34	—	—
Strontium	—	19,63	—	—
Baryum	—	20,02	20,26	19,58
Magnesium [2]	15,61	13,84	13,76	13,20
Zink	11,71	9,94	9,91	—
Cadmium	11,91	10,14	10,16	—
Eisen (Ferro-)	12,46	10,69	—	—
Kobalt	12,33	10,57	—	—
Nickel	13,05	11,29	—	—
Mangan	13,24	11,48	—	—
Kupfer (Cupri-)	9,22	7,45	7,44	6,41
Lanthan	13,73	12,51	—	—
Aluminium	11,00	9,32	—	—
Chrom	8,22	6,87	—	—
Eisen (Ferri-)	5,64	5,57	—	4,01

[1]) Wenn das entstehende Salz gelöst bleibt, vergl. §. 462.
[2]) Die Angaben für die folgenden Metalle beziehen sich auf die Hydroxyde in demjenigen Zustande, in welchem sie durch Kalihydrat oder Barytwasser aus den betreffenden Salzlösungen ausgefällt werden.

Man sieht, dass hier wieder die Chloride und Nitrate derselben Base gleich grosse, die Acetate etwas kleinere, die Sulfate um circa 1,5 bis 2,0 Cal. grössere Neutralisationswärme haben. Nur Kupferacetat und die Ferrisalze ordnen sich weniger deutlich dieser Regel unter (vergl. §. 466).

Die Neutralisationswärmen der Salze einer Säure sind nirgends mehr gleich; man weiss jedoch, dass solche Gleichheit für die löslichen Hydroxyde besteht, wenn sie nicht durch die ungleichen Lösungswärmen, die in obigen Werthen enthalten sind, verdeckt wird. Aber auch in den beobachteten Neutralisationswärmen der unlöslichen Hydroxyde steckt der Wärmewerth ihrer Verflüssigung; dieselben würden sich jedenfalls anders ergeben, wenn die betreffenden Hydroxyde gelöst angewendet werden könnten, und wahrscheinlich in vielen Fällen ebenso gross, als für die löslichen Basen. Die erwähnten gleichen Differenzen beweisen, dass die Mehrzahl der unlöslichen Hydroxyde, namentlich diejenigen der Magnesiumgruppe, bei der Neutralisation sich den löslichen Hydroxyden analog

verhalten. Die Ansicht ist daher wohl gerechtfertigt, dass die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und der Magnesiumgruppe, und vielleicht noch andere, mit gleicher Säure gleich grosse Neutralisationswärme haben, wenn die Basen (wie auch die Säuren und die gebildeten Salze) in Lösung sich befinden.

Unter dieser Annahme kann die Lösungswärme der unlöslichen Hydroxyde annähernd berechnet werden. Man hat zu diesem Zwecke von der beobachteten Neutralisationswärme, z. B. der Chloride, die mittlere Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure für gelöste Basen (circa 13,8 Cal., vergl. §. 457) abzuziehen. Die Lösungswärme ergiebt sich auf diesem Wege für fast alle untersuchten unlöslichen Hydroxyde negativ, während dieselbe für die löslichen Basen positiv ist. Für das Magnesiumhydroxyd wäre die Lösungswärme gleich Null zu setzen, oder verschwindend klein, da die vier betrachteten Salze desselben ebenso grosse Neutralisationswärme ergeben haben, als die Mehrzahl der gelösten Hydroxyde nach obiger Zusammenstellung. Das Magnesium schliesst sich demnach mit seiner Lösungswärme an die anderen Metalle der alkalischen Erden an, so dass dem kleineren Atomgewicht die kleinere Lösungswärme entspricht (vergl. §. 451).

459. Für einige der bereits genannten Salze kann man auch den Wärmewerth der Neutralisation durch das trockene Oxyd des betreffenden Metalles angeben, da man die Lösungswärme des Oxydes in Wasser oder die Bildungswärme des Hydroxydes aus dem Oxyde und Wasser kennt. Stellt man diese berechneten Werthe mit den direct beobachteten Neutralisationswärmen einiger Oxyde zusammen, die als Hydroxyde oder in Lösung nicht untersucht werden können, so kann die Vergleichung noch weiter ausgedehnt werden.

Wärmewerth der Neutralisation verdünnter Säuren durch feste Oxyde
(für äquivalente Mengen der normalen Salze).

Metall der Base	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Natrium	43,19	41,24	41,18	40,89
Calcium	24,73 [1]	23,01	—	—
Baryum	—	31,15	31,39	30,71
Magnesium	17,16	15,39	15,31	14,75
Zink	10,33	8,59	8,53	7,63
Kupfer (Cupri-)	9,40	7,63	7,63	6,59
Thallium	14,02	12,22 [1]	12,55	—
Blei	—	7,69 [1]	8,88	7,73
Quecksilber (Mercuri-)	—	9,46	3,10	—
Quecksilber (Mercuro-)	—	—	2,89	—
Silber	7,24	—	5,44	—

[1]) Wenn das entstehende Salz gelöst bleibt, vergl. §. 462.

Auch hierbei sind die Neutralisationswärmen der Salze einer Säure sehr ungleich gross. Die Differenzen für verschiedene Säuren finden sich selbstverständlich bei den berechneten Werthen (von Natrium bis Thallium) unverändert vor; bei den zuletzt genannten schweren Metallen jedoch, welche ausschliesslich als Oxyde untersucht sind, zeigen sich dieselben Differenzen nur noch vereinzelt. Die Neutralisationswärme des Silbersulfates ist wieder um 1,8 grösser als die des Silbernitrates; aber bei dem Blei ist die Neutralisationswärme des Nitrates erheblich grösser, als die des (gelösten) Chlorides, und bei dem Quecksilber ist umgekehrt die Neutralisationswärme des Chlorides dreimal so gross, als die des Nitrates, während man nach den vorher beobachteten Regelmässigkeiten gleiche Werthe erwarten sollte. — Die Salze der schweren Metalle, deren Oxyde unlöslich sind, scheinen sich demnach den in Rede stehenden Regelmässigkeiten nur mit Ausnahmen zu fügen (§. 461); man darf nicht mehr annehmen, dass die hypothetischen Neutralisationswärmen für die gelösten Basen mit derselben Säure alle gleich gross seien.

460. Gleichwohl gelten diese Regelmässigkeiten in weitem Umfange, und zwar nicht nur für die vier oben speciell betrachteten Säuren, sondern auch für zahlreiche andere, die lösliche Salze bilden. Zum Beweise mögen noch die Neutralisationswärmen einiger Chlorate, Dithionate, Aethylsulfate und Glycolate zusammengestellt sein. Die Natriumsalze dieser Säuren haben sehr nahe dieselbe Neutralisationswärme wie das Natriumchlorid. Dem entsprechend sind auch die verzeichneten Wärmewerthe für andere Basen unter einander nahe gleich und ebenso gross als die Neutralisationswärme des betreffenden Chlorides, obgleich die Neutralisation der verschiedenen Basen, die zum Theil gelöst, zum Theil unlöslich sind, mit derselben Säure ziemlich verschiedene Wärmewerthe ergiebt.

Neutralisationswärmen
(für äquivalente Mengen der normalen Salze in wässeriger Lösung).

Metall der Base	Chlorid	Chlorat	Dithionat	Aethylsulfat	Glycolat
Natrium (gelöstes Hydroxyd)	13,74	13,76	13,53	13,46	13,6
Baryum (gelöstes Hydroxyd)	13,89	14,02	13,88	13,78	13,9
Kobalt (unlösl. Hydroxyd) .	10,57	—	—	10,56	—
Cadmium (unlösl. Hydroxyd)	10,14	—	10,19	—	—
Kupfer (unlösl. Hydroxyd) .	7,45	7,78	—	7,42	—

Für eine grosse Anzahl von Salzen bewährt sich also der Satz, dass die Neutralisationswärmen verschiedener Säuren mit derselben Base sich um nahe gleich grosse Differenzen unterscheiden (oder gleich gross sind). So weit die Gültigkeit dieses Satzes reicht, kann man die unbekannte Neutralisationswärme von Salzen annähernd berechnen, wenn die Neutralisationswärme der Base dieser Salze

mit einer Säure und die charakteristischen Unterschiede der Neutralisationswärmen der betreffenden Säuren bekannt sind (Gesetz der Moduln oder der thermischen Constanten der Neutralisation).

Aus jenem Satze folgt ferner, dass die Wechselzersetzung zweier neutraler Salze (in verdünnter wässeriger Lösung, wenn Alles gelöst bleibt) ohne merkliche Wärmeentwickelung vor sich gehen muss. Denn es muss nach §. 432 z. B. für die Nitrate und Sulfate zweier beliebiger Metalle R und R' die Gleichung bestehen:

$$(R_2SO_4Aq, R'_2N_2O_6Aq) =$$
$$-(R_2O_2H_2Aq, H_2SO_4Aq) - (R'_2O_2H_2Aq, N_2O_6H_2Aq)$$
$$+(R_2O_2H_2Aq, N_2H_2O_6Aq) + (R'_2O_2H_2Aq, H_2SO_4Aq) = 0.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung besteht aber aus zwei gleich grossen Differenzen mit entgegengesetztem Vorzeichen, die sich gegenseitig aufheben. — Man hat diese Erscheinung, die schon bei den ersten Untersuchungen über die Neutralisationswärme bemerkt wurde, als Thermoneutralität bezeichnet.

461. Aber auch diejenigen Beispiele, welche Ausnahmen von den geschilderten Regelmässigkeiten bilden, auf die sich die Erscheinung der Thermoneutralität gründet, lassen sich noch vermehren. Die Tabelle des §. 457 zeigt, dass die Neutralisation von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff durch Natron gleich grosse Wärmemengen hervorbringt; ebenso findet man gleiche Wärmewerthe, wenn die drei Säuren durch die Hydroxyde von Magnesium, Baryum, Zink oder Kupfer neutralisirt werden. Das Cadmiumhydroxyd verhält sich jedoch entschieden anders. Man findet:

$$(CdO_2H_2, 2ClHAq) = 20{,}29 \text{ Cal.}$$
$$(CdO_2H_2, 2BrHAq) = 21{,}56 \text{ „}$$
$$(CdO_2H_2, 2JHAq) = 24{,}21 \text{ „}$$

Die Neutralisationswärme ist für jede der drei Säuren verschieden, wachsend von Chlorwasserstoff bis zum Jodwasserstoff.

Bezüglich des Quecksilbers und des Bleies wurde bereits constatirt (§. 459), dass die Nitrate und Chloride derselben in Lösung ausnahmsweise ungleiche Neutralisationswärmen haben. Andere Quecksilbersalze gehorchen der Regel ebenfalls nicht, vor Allem das Mercuricyanid. Cyanwasserstoff entwickelt nämlich nach §. 457 bei der Neutralisation mit Alkalien beträchtlich weniger Wärme als Chlorwasserstoff; die Neutralisation derselben Säuren durch Quecksilberoxyd ergiebt aber:

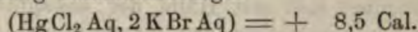
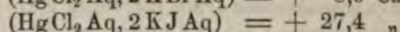
$$(HgO, 2CyHAq) = 31{,}0 \text{ Cal.}$$
$$(HgO, 2ClHAq) = 18{,}9 \text{ „}$$

Die Neutralisationswärme des Mercuricyanids ist grösser als diejenige des Mercurichlorids. Dieses abnorme Verhalten macht sich bemerklich, wenn man Quecksilberchlorid mit Cyankalium in wässeriger Lösung zusammenbringt; man beobachtet dabei eine bedeutende Wärmeentwickelung:

$$(HgCl_2Aq, 2KCyAq) = +34{,}0 \text{ Cal.}$$

Dieser Wärmewerth rührt offenbar von einer Umsetzung der Salze in der Lösung her, welche jedoch der Regel der Thermoneutralität

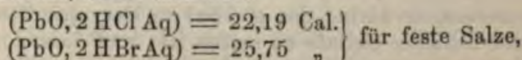
durchaus *nicht* gehorcht. Es bilden sich Cyanquecksilber und Chlorkalium, welche beiden Verbindungen *grössere* Neutralisationswärme haben als die vorher bestehenden Salze. Die Neutralisationswärme der Quecksilbersalze unterscheidet sich um 13,1, die der Kaliumsalze um 21,8 Cal. Die vollständige Umsetzung müsste daher $13{,}1 + 21{,}8 = 34{,}9$ Cal. entwickeln, was dem beobachteten Werthe sehr nahe kommt. — Bromid und Jodid des Quecksilbers scheinen gleichfalls *grössere* Neutralisationswärme als das Chlorid zu haben; denn man beobachtet auch eine Wärmeentwickelung, wenn man Quecksilberchlorid mit Brom- oder Jodkalium in wässeriger Lösung zusammenbringt:


$$(HgCl_2\,Aq, 2\,KBr\,Aq) = +\ 8{,}5 \text{ Cal.}$$

$$(HgCl_2\,Aq, 2\,KJ\,Aq) = +\ 27{,}4 \text{ „}$$

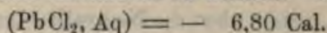
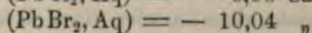
Man kann nach diesen Beispielen nicht bezweifeln, dass *das Gesetz der Thermoneutralität für manche Salze nicht besteht.* Einige andere Ausnahmen werden noch weiter unten (§. 473) zu besprechen und zu erklären sein.

462. Die vorangehenden Betrachtungen waren auf solche Salze beschränkt, welche unter den Umständen des Versuchs *gelöst* bleiben. *Wenn feste Salze sich ausscheiden*, werden die erkannten Regelmässigkeiten vollständig *gestört*. — Die *löslichen* Baryumsalze haben nach §. 457 stets nahe dieselbe Neutralisationswärme wie die löslichen Natrium- oder Calciumsalze derselben Säure. Die Neutralisationswärme des *unlöslichen Baryumsulfats* beträgt jedoch (auf äquivalente Salzmengen bezogen) 18,45 Cal., d. i. um 2,80 Cal. mehr, als im Mittel für die löslichen Sulfate der anderen genannten Metalle (15,65 Cal.), und um 4,70 Cal. mehr, als für das lösliche Chlorid und Nitrat des Baryums, während die Differenz zwischen dem Sulfat und dem Chlorid oder Nitrat normaler Weise nur circa 1,8 Cal. betragen sollte. — Die Wärmewerthe für die Neutralisation von Schwefelsäure und Salpetersäure durch Silberoxyd sind nach §. 459 7,24 und 5,44 Cal., die Differenz von 1,80 Cal. ist die normale. Die Neutralisationswärme für das *unlösliche* Silberchlorid beträgt aber 21,19 Cal., d. i. 15,75 Cal. *mehr* als für das Nitrat. — Diese Ausnahmen rühren zweifellos daher, dass sich zu der Neutralisationswärme noch eine weitere Energiemenge hinzuaddirt, welche durch *die Ausscheidung des unlöslichen Salzes* hervorgebracht wird.

Wenn die Lösungswärme bekannt ist, lässt sich leicht auch *durch Rechnung* constatiren, dass die Regelmässigkeiten für die *festen* Salze *nicht mehr* bestehen, welche man an den gelösten Salzen wahrnimmt. — Die Neutralisation derselben Base durch Chlor- und Bromwasserstoff erzeugt in der Regel gleich grosse Wärmewerthe, wenn lösliche Salze entstehen. Für die betreffenden schwerlöslichen Bleisalze, wenn sich dieselben ausscheiden, findet man aber


$$\left.\begin{array}{l}(PbO, 2\,HCl\,Aq) = 22{,}19 \text{ Cal.}\\ (PbO, 2\,HBr\,Aq) = 25{,}75 \text{ „}\end{array}\right\}\text{ für feste Salze,}$$

d. h. merklich verschiedene Werthe. Die Salze sind nun löslich genug, um ihre Lösungswärmen bestimmen zu können. Dieselben sind:


$$(PbCl_2, Aq) = -\ 6{,}80 \text{ Cal.}$$

$$(PbBr_2, Aq) = -\ 10{,}04 \text{ „}$$

Zieht man diese Beträge von obigen Zahlen ab, so erhält man:

$$\left.\begin{array}{l}(PbO, 2\,HCl\,Aq) = 15{,}39 \text{ Cal.} \\ (PbO, 2\,HBr\,Aq) = 15{,}71 \;\;\text{"}\end{array}\right\} \text{ für gelöste Salze,}$$

d. h. gleich grosse Werthe wie für andere lösliche Chloride und Bromide. — Das Thallium reiht sich nach der Tabelle des §. 457 den Alkalien und alkalischen Erden regelmässig an, wenn man die Neutralisationswärme seiner gelösten Salze in Betracht zieht. Für das schwer lösliche Thalliumchlorid, welches sich bei der Neutralisation theilweise ausscheidet, findet man allerdings unmittelbar eine zu grosse Zahl. Allein daraus berechnet sich mit Hülfe der bekannten Lösungswärme (— 10,10 Cal.) die Neutralisationswärme für völlig gelöstes Salz = 13,76 und für völlig ausgeschiedenes festes Chlorid = 23,86 Cal. Die erstere Zahl ist die normale, die zweite aber passt ebenso wenig zu der Regel, als die Neutralisationswärme von Baryumsulfat oder Silberchlorid.

Da man die Lösungswärme vieler der schon angeführten löslichen Salze kennt, kann man leicht die Neutralisationswärme für den Fall berechnen, dass sich diese Salze in festem wasserfreiem Zustande ausscheiden. Man gelangt so zu folgender Tabelle, welche gleichfalls deutlich beweist, dass in diesem Falle die für lösliche Salze erkannten Regelmässigkeiten nicht mehr bestehen.

Neutralisationswärmen,
wenn feste, wasserfreie Salze aus den gelösten Bestandtheilen sich bilden
(für äquivalente Mengen der normalen Salze).

Metall der Base	Sulfat	Chlorid	Nitrat
Lithium	9,41	5,41	—
Natrium	15,23	14,92	18,98
Kalium	18,83	18,19	22,29
Calcium	14,09	5,25	11,98
Strontium	15,35	8,24	16,12
Baryum	18,45	12,86	16,92
Thallium	19,70	23,86	23,66

Man erkennt an diesen Zahlen keine andere Regelmässigkeiten mehr als diejenigen, welche von den benutzten Lösungswärmen herrühren; dieselben wachsen für die entsprechenden Salze verwandter Elemente mit dem Atomgewichte (vergl. §. 451). Dieser Regel ordnet sich auch das unlösliche Baryumsulfat unter, wodurch bestätigt wird, dass die hypothetische Neutralisationswärme des gelösten Baryumsulfats gleich derjenigen anderer löslicher Sulfate zu setzen ist, und dass der beobachtete Unterschied von 2,80 Cal. (oder 5,60 für $BaSO_4$) den Wärmewerth der Ausscheidung des festen Salzes darstellt.

463. Alles was bisher über die Neutralisationswärme gesagt wurde, scheint darauf hinzuweisen, dass dieselbe einen sicheren Maassstab für die

Energiedifferenz des Neutralisationsvorganges selbst nicht abgiebt. Man muss sich im Allgemeinen die Neutralisationswärme als eine Summe vorstellen, welche auch die Wärmewerthe derjenigen Veränderungen einschliesst, welche die Basen und Säuren etwa erleiden müssen, ehe die Neutralisation vor sich gehen kann, oder das Salz, nachdem die Neutralisation stattgefunden hat. Solche Wärmewerthe können z. B. durch Auflösung oder Ausscheidung, durch Hydratbildung oder andere nicht wahrnehmbare Vorgänge innerhalb der Lösung bedingt sein. Nun haben sich die einfachsten Beziehungen an den Neutralisationswärmen erkennen lassen, wenn die Entstehung gelöster Salze aus gelösten Bestandtheilen (in verdünnter Lösung) betrachtet wurde. Unter diesen Umständen ergaben sich erstens die Neutralisationswärmen für die Mehrzahl der verschiedenen Salze einer Säure und oft auch für Salze verschiedener Säuren gleich gross. Daraus muss man aber schliessen, dass der Wärmewerth des Neutralisationsvorganges an sich gleich gross ist. Denn nach mancherlei Anzeichen befinden sich Stoffe, die in einer grossen Wassermenge gelöst sind, in einem ähnlichen, vergleichbaren Zustande (vergl. §. 449); wenn daher auch neben dem Neutralisationsvorgange im Schoosse verdünnter Lösungen andere unbekannte Veränderungen einhergehen, so ist doch die nächstliegende Annahme, dass dieselben alle verglichenen Salze und deren Bestandtheile gleich treffen. Andernfalls müsste man sich denken, dass die ursprüngliche Verschiedenheit der Neutralisationswärmen durch die nebenherlaufenden Vorgänge ausgeglichen wäre, was offenbar weniger wahrscheinlich ist. — Wo die Neutralisationswärmen in wässeriger Lösung ungleich sind, ergeben sich ferner in vielen Fällen gleich grosse Unterschiede für verschiedene Salze zweier Säuren (z. B. Schwefelsäure und Chlorwasserstoff) oder für verschiedene Salze zweier Basen (z. B. Natron und Ammoniak, §. 457). Die Umsetzung zweier Salze, deren Bestandtheile sich dieser Regel fügen, erfolgt ohne merklichen Wärmewerth (§. 460). Diese Erscheinung wird aber gleichfalls am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass nicht der Wärmewerth der Neutralisation selbst verschieden sei, sondern dass die betreffenden Bestandtheile (z. B. Schwefelsäure oder Ammoniak) während der Neutralisation irgend welche eigenthümliche Veränderungen erleiden, die andere Säuren oder Basen nicht in gleicher Weise treffen. Der Wärmewerth dieser Veränderungen müsste überall in der beobachteten Neutralisationswärme enthalten sein, wo jene Bestandtheile reagiren; dadurch könnten die constanten Unterschiede bedingt sein, während der Wärmewerth der Neutralisation selbst ungeändert bliebe. Die Umsetzung zweier neutralen Salze würde ohne Wärmewerth erfolgen, weil dabei jene Veränderung nicht mehr in Betracht käme.

Wo also Thermoneutralität stattfindet, ist wahrscheinlich der Wärmewerth des Neutralisationsvorganges an sich gleich gross, und die wahrnehmbaren Unterschiede sind auf secundäre Vorgänge verschiedener Art zurückzuführen, welche die Neutralisation begleiten. Die calorimetrische Messung giebt daher keinen sicheren Maassstab für die Energiedifferenz des Neutralisationsvorganges. Nur in jenen Ausnahmefällen, welche in §. 461 erwähnt wurden (bei einigen Salzen des Cadmiums, des Bleies, des Quecksilbers, vielleicht auch noch bei anderen Salzen, die nicht untersucht sind), ist man genöthigt anzunehmen, dass die

Natur der Basen und Säuren auf die Neutralisationswärme selbst von Einfluss sei.

464. Mag es aber auch dahingestellt bleiben, woher die constanten Differenzen der beobachteten Neutralisationswärmen verschiedener Säuren und Basen rühren, so ist es doch von Interesse, jene Differenzen mit Bezug auf die sonstigen Eigenschaften der betreffenden Säuren und Basen näher zu betrachten.

In §. 457 wurde schon bemerkt, dass die schwächeren unter verwandten Säuren gewöhnlich kleinere Neutralisationswärme haben, wenn überhaupt ein Unterschied besteht. Deutlicher lassen sich derartige Beziehungen erkennen, wenn man organische Säuren mit ihren Substitutionsproducten vergleicht. Für die Essigsäure und einige Derivate derselben ergeben sich z. B. folgende Neutralisationswärmen mit Natron:

	$\overline{A}$	$(\overline{A}Aq, NaOHAq)$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	13,39 Cal.
Monochloressigsäure . . .	$C_2H_3ClO_2$	14,28 „
Dichloressigsäure	$C_2H_2Cl_2O_2$	14,83 „
Trichloressigsäure	$C_2HCl_3O_2$	13,92 „
Amidoessigsäure	$C_2H_3(NH_2)O_2$	3,0 „

Man sieht, dass durch den Eintritt des negativen Chlors an Stelle von Wasserstoff in das Radical der Essigsäure die Neutralisationswärme sich erhöht, während gleichzeitig der saure Charakter stärker hervortritt (§§. 381, 405). Die Neutralisationswärme der Mono- und Dichloressigsäure ist grösser als diejenige der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure. Merkwürdigerweise entwickelt die Trichloressigsäure wieder eine etwas kleinere Wärmemenge. — Wird Wasserstoff durch die positive Amidogruppe ersetzt, so nimmt die Neutralisationswärme beträchtlich ab. Aehnlichen Unterschied bemerkt man an der Benzoësäure und der Amidobenzoësäure; doch hat auch die Nitrobenzoësäure etwas kleinere Neutralisationswärme ergeben als die Benzoësäure selbst.

	$\overline{A}$	$(\overline{A}Aq, NaOHAq)$
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	13,5 Cal.
Amidobenzoësäure	$C_7H_5(NH_2)O_2$	9,3 „
Nitrobenzoësäure	$C_7H_5(NO_2)O_2$	12,8 „

Das Phenol, welches seiner Constitution nach ein Alkohol ist, aber als schwache Säure wirkt, erzeugt bei der Neutralisation eine ziemlich kleine Wärmemenge, doch immerhin mehr als die eigentlichen Alkohole, die sich in verdünnter wässeriger Lösung wahrscheinlich gar nicht mit

Alkalien umsetzen. Der saure Charakter des Phenols und gleichzeitig dessen Neutralisationswärme wird erhöht durch den Eintritt negativer Bestandtheile an Stelle von Wasserstoff. Bei dem Trinitrophenol (Pikrinsäure), welches eine starke Säure ist, wird der normale Wärmewerth der Neutralisation anderer Säuren erreicht. Bemerkenswerth ist dabei, dass die relative Stellung der Substituenten in isomeren Verbindungen von Einfluss zu sein scheint.

	$\overline{A}$	($\overline{A}$ Aq, NaOH Aq)
Phenol	C_6H_6O	7,4 Cal.
Monochlorphenol	C_6H_5ClO	7,8 „
Dichlorphenol	$C_6H_4Cl_2O$	9,1 „
Paramononitrophenol . .	$C_6H_5(NO_2)O$	8,9 „
Orthomononitrophenol . .	$C_6H_5(NO_2)O$	9,3 „
Trinitrophenol	$C_6H_3(NO_2)_3O$	13,7 „

Eine Gesetzmässigkeit in strenger Form lässt sich zwar aus den angeführten Thatsachen nicht ableiten, schon deshalb nicht, weil die eine der verglichenen Eigenschaften, die Stärke der Säuren, nicht sicher quantitativ zu messen ist (vergl. §. 405). Allein man darf doch behaupten, dass im Allgemeinen die Neutralisationswärme der organischen Säuren grösser wird durch die Substitution negativer Bestandtheile, und kleiner durch die Substitution positiver Bestandtheile an Stelle von Wasserstoff, wenn dadurch die sauren Eigenschaften der Verbindung verstärkt resp. geschwächt werden.

465. Ganz entsprechendes findet sich bei den basischen Verbindungen. Das Anilin ist eine schwache Base mit kleiner Neutralisationswärme. Durch Substitution negativer Bestandtheile, namentlich von NO_2 an Stelle von H, wird der basische Charakter der Verbindung noch mehr abgeschwächt und zugleich die Neutralisationswärme weiter herabgedrückt. Dabei kann man wieder wahrnehmen, dass die relative Stellung der Substituenten in dem Molecüle des Anilins einen, wenn auch kleinen, Einfluss auf die Neutralisationswärme ausübt:

	B	(B Aq, HCl Aq)
Anilin	C_6H_7N	7,74 Cal.
Orthochloranilin	C_6H_6ClN	6,3 „
Metachloranilin	C_6H_6ClN	6,6 „
Parachloranilin	C_6H_6ClN	7,2 „
Nitroanilin	$C_6H_6(NO_2)N$	1,8 „

Betrachtet man das Anilin als Substitutionsproduct des Ammoniaks, so sieht man wieder, dass durch den Eintritt des negativen Radicals Phenyl, C_6H_5, an Stelle von Wasserstoff die Neutralisationswärme zugleich mit den basischen Eigenschaften erheblich abgeschwächt wird. Die Substitution durch die mehr neutralen Radicale Methyl oder Aethyl beeinflusst die Neutralisationswärme nicht so bestimmt. Methyl- und Aethylamin haben etwas grössere, Dimethyl- und Trimethylamin etwas kleinere Neutralisationswärmen als Ammoniak:

	B	(B Aq, H Cl Aq)
Ammoniak	NH_3	12,27 Cal.
Anilin	$NH_2(C_6H_5)$	7,73 "
Methylamin	$NH_2(CH_3)$	13,11 "
Aethylamin	$NH_2(C_2H_5)$	13,44 "
Dimethylamin	$NH(CH_3)_2$	11,81 "
Trimethylamin	$N(CH_3)_3$	8,74 "
Tetramethylammoniumhydroxyd	$(N(CH_3)_4OH$	13,75 "

Sehr bemerkenswerth ist, dass das Tetramethylammoniumhydroxyd, welches als starke Base wirkt, gerade soviel Wärme entwickelt wie die Alkalien. Dies giebt einen Fingerzeig, worauf vielleicht die kleine Neutralisationswärme des Ammoniaks beruhen mag. Das Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$, welches krystallisirt erhalten werden kann, ist aller Wahrscheinlichkeit nach als solches in seiner wässerigen Lösung vorhanden, und wirkt darum bei der Neutralisation wie andere Hydroxyde. Das Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, ist dagegen für sich nicht beständig, und vermuthlich ist in wässeriger Lösung das Ammoniak zum Theil wenigstens noch als Anhydrid, NH_3, enthalten. Da nun die aus Ammoniak entstehenden Salze als Ammoniumverbindungen anzusehen sind, so muss man sich vorstellen, dass bei der Neutralisation des Ammoniaks zwei Vorgänge stattfinden: Bildung von Ammoniumhydroxyd aus Ammoniak und Wasser, und Umsetzung des Hydroxydes mit der Säure in normaler Weise. Der Wärmewerth des ersteren Vorganges addirt sich überall zu der Neutralisationswärme des Ammoniaks (und seiner Derivate, die kein Hydroxyd bilden) und bedingt den beobachteten constanten Unterschied gegen die Neutralisationswärme der Alkalien und anderer beständiger Hydroxyde (§. 464). Wenn diese Erklärung richtig ist, so folgt weiter, dass die Bildung von Ammoniumhydroxyd aus Ammoniak und Wasser unter Wärmeabsorption stattfinden müsste, was im Einklang mit der Unbeständigkeit der Verbindung wäre (§. 483).

466 Manche Salze schwächerer Säuren oder Basen werden durch die Wirkung des Wassers partiell zersetzt, so dass neben dem Salze freies basisches und saures Hydroxyd in der Lösung enthalten sind. Diese Zersetzung muss sich an der in wässeriger Lösung beobachteten Neutralisationswärme bemerklich machen; dieselbe muss kleiner erscheinen, als

man nach Analogien erwarten sollte. — Der Grad der Zersetzung wird durch die relative Menge des Lösungswassers und durch einen Ueberschuss der Säure oder der Base abgeändert (§§. 401, 402); wenn die Veränderlichkeit gross genug ist, muss sich die Neutralisationswärme von denselben Factoren abhängig erweisen. Durch calorimetrische Versuche kann daher unter günstigen Umständen die partielle Zersetzung in Lösungen bestätigt werden.

Ein Ueberschuss von Säure oder Base, der bei der Neutralisation zugegen ist, vermehrt nach den Gesetzen der Massenwirkung die Menge des gebildeten normalen Salzes, und erhöht dadurch den Wärmewerth des Vorganges, oder derselbe Ueberschuss bringt neue Wärmemengen hervor, wenn er nachträglich zu einer Lösung hinzugefügt wird, welche äquivalente Mengen der Bestandtheile enthält.

Die Gegenwart grösserer Wassermengen verstärkt die Zersetzung und bedingt in Folge dessen kleinere Wärmewerthe. Diesen Einfluss der Wassermenge kann man entweder beobachten, indem man die Neutralisationswärme für verschiedene Verdünnung der Bestandtheile misst oder indem man zu der Lösung des bereits gebildeten Salzes neue Wassermengen giebt. Nach §. 431 muss nämlich die Summe der Wärmewerthe dieselbe sein, wenn man einmal Säure und Base in mässiger Verdünnung zusammenbringt und die gebildete Lösung weiter verdünnt, oder wenn man ein anderes Mal Säure und Base für sich hinreichend verdünnt und danach zusammengiesst, so dass eine Lösung von derselben Concentration wie vorher entsteht. Nennt man also N und N′ die Neutralisationswärmen bei den verschiedenen Verdünnungen, und bezeichnet die Verdünnungswärme des Salzes mit D_s, der Säure mit D_a, der Base mit D_b, so stellt die Gleichung: $N + D_s = D_a + D_b + N'$ den einfachen Zusammenhang zwischen der Neutralisationswärme bei verschiedener Verdünnung und den Verdünnungswärmen dar. Setzt man wie bisher voraus, dass bei der angewendeten Concentration der Säure und Base weitere Verdünnung keinen merklichen Wärmewerth mehr hat, d. h. dass $D_a = D_b = 0$, so reducirt sich obige Gleichung auf: $N + D_s = N'$, oder $N' - N = D_s$, d. h. der Unterschied der Neutralisationswärmen bei verschiedener Verdünnung ist gleich der Verdünnungswärme der Salzlösung.

Die meisten Salzlösungen von der Verdünnung, für welche die betrachteten Neutralisationswärmen bestimmt sind, geben nach §. 449 bei weiterem Wasserzusatz keinen oder einen verschwindend kleinen Wärmewerth. Die Neutralisationswärme derselben muss daher von der Verdünnung unabhängig und eine etwaige fortschreitende Zersetzung durch das Wasser unmerklich sein. Als Ausnahme wurde aber beispielsweise das Natriumsilicat erwähnt. Die Verdünnung einer Lösung desselben absorbirt beträchtliche Wärmemengen, auch wenn sie schon relativ viel Wasser enthält. Die Neutralisationswärme nimmt daher mit steigender Verdünnung ab, in Folge der durch den Wasserzusatz bewirkten fortschreitenden Zersetzung des Salzes. Diese Zersetzung ist schon nach anderen chemischen Eigenschaften der Lösung wahrscheinlich; sie zeigt sich aber auch darin, dass die Neutralisation einer Kieselsäurelösung mit Natron je nach der relativen Menge der Bestandtheile bedeutend verschiedene Wärmewerthe ergiebt. Man hat gefunden:

Zieht man diese Beträge von obigen Zahlen ab, so erhält man:

$$\left.\begin{array}{l}(PbO, 2HCl\,Aq) = 15,39 \text{ Cal.}\\ (PbO, 2HBr\,Aq) = 15,71 \;\;\text{"}\end{array}\right\} \text{für gelöste Salze,}$$

d. h. gleich grosse Werthe wie für andere lösliche Chloride und Bromide. — Das Thallium reiht sich nach der Tabelle des §. 457 den Alkalien und alkalischen Erden regelmässig an, wenn man die Neutralisationswärme seiner gelösten Salze in Betracht zieht. Für das schwer lösliche Thalliumchlorid, welches sich bei der Neutralisation theilweise ausscheidet, findet man allerdings unmittelbar eine zu grosse Zahl. Allein daraus berechnet sich mit Hülfe der bekannten Lösungswärme (— 10,10 Cal.) die Neutralisationswärme für völlig gelöstes Salz = 13,76 und für völlig ausgeschiedenes festes Chlorid = 23,86 Cal. Die erstere Zahl ist die normale, die zweite aber passt ebenso wenig zu der Regel, als die Neutralisationswärme von Barymsulfat oder Silberchlorid.

Da man die Lösungswärme vieler der schon angeführten löslichen Salze kennt, kann man leicht die Neutralisationswärme für den Fall berechnen, dass sich diese Salze in festem wasserfreiem Zustande ausscheiden. Man gelangt so zu folgender Tabelle, welche gleichfalls deutlich beweist, dass in diesem Falle die für lösliche Salze erkannten Regelmässigkeiten nicht mehr bestehen.

Neutralisationswärmen,
wenn feste, wasserfreie Salze aus den gelösten Bestandtheilen sich bilden (für äquivalente Mengen der normalen Salze).

Metall der Base	Sulfat	Chlorid	Nitrat
Lithium	9,41	5,41	—
Natrium	15,23	14,92	18,98
Kalium	18,83	18,19	22,29
Calcium	14,09	5,25	11,98
Strontium	15,35	8,24	16,12
Baryum	18,45	12,86	16,92
Thallium	19,70	23,86	23,66

Man erkennt an diesen Zahlen keine andere Regelmässigkeiten mehr als diejenigen, welche von den benutzten Lösungswärmen herrühren; dieselben wachsen für die entsprechenden Salze verwandter Elemente mit dem Atomgewichte (vergl. §. 451). Dieser Regel ordnet sich auch das unlösliche Baryumsulfat unter, wodurch bestätigt wird, dass die hypothetische Neutralisationswärme des gelösten Baryumsulfats gleich derjenigen anderer löslicher Sulfate zu setzen ist, und dass der beobachtete Unterschied von 2,80 Cal. (oder 5,60 für $BaSO_4$) den Wärmewerth der Ausscheidung des festen Salzes darstellt.

463. Alles was bisher über die Neutralisationswärme gesagt wurde, scheint darauf hinzuweisen, dass dieselbe einen sicheren Maassstab für die

Energiedifferenz des Neutralisationsvorganges selbst nicht abgiebt. Man muss sich im Allgemeinen die Neutralisationswärme als eine Summe vorstellen, welche auch die Wärmewerthe derjenigen Veränderungen einschliesst, welche die Basen und Säuren etwa erleiden müssen, ehe die Neutralisation vor sich gehen kann, oder das Salz, nachdem die Neutralisation stattgefunden hat. Solche Wärmewerthe können z. B. durch Auflösung oder Ausscheidung, durch Hydratbildung oder andere nicht wahrnehmbare Vorgänge innerhalb der Lösung bedingt sein. Nun haben sich die einfachsten Beziehungen an den Neutralisationswärmen erkennen lassen, wenn die Entstehung gelöster Salze aus gelösten Bestandtheilen (in verdünnter Lösung) betrachtet wurde. Unter diesen Umständen ergaben sich erstens die Neutralisationswärmen für die Mehrzahl der verschiedenen Salze einer Säure und oft auch für Salze verschiedener Säuren gleich gross. Daraus muss man aber schliessen, dass der Wärmewerth des Neutralisationsvorganges an sich gleich gross ist. Denn nach mancherlei Anzeichen befinden sich Stoffe, die in einer grossen Wassermenge gelöst sind, in einem ähnlichen, vergleichbaren Zustande (vergl. §. 449); wenn daher auch neben dem Neutralisationsvorgange im Schoosse verdünnter Lösungen andere unbekannte Veränderungen einhergehen, so ist doch die nächstliegende Annahme, dass dieselben alle verglichenen Salze und deren Bestandtheile gleich treffen. Andernfalls müsste man sich denken, dass die ursprüngliche Verschiedenheit der Neutralisationswärmen durch die nebenherlaufenden Vorgänge ausgeglichen wäre, was offenbar weniger wahrscheinlich ist. — Wo die Neutralisationswärmen in wässeriger Lösung ungleich sind, ergeben sich ferner in vielen Fällen gleich grosse Unterschiede für verschiedene Salze zweier Säuren (z. B. Schwefelsäure und Chlorwasserstoff) oder für verschiedene Salze zweier Basen (z. B. Natron und Ammoniak, §. 457). Die Umsetzung zweier Salze, deren Bestandtheile sich dieser Regel fügen, erfolgt ohne merklichen Wärmewerth (§. 460). Diese Erscheinung wird aber gleichfalls am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass nicht der Wärmewerth der Neutralisation selbst verschieden sei, sondern dass die betreffenden Bestandtheile (z. B. Schwefelsäure oder Ammoniak) während der Neutralisation irgend welche eigenthümliche Veränderungen erleiden, die andere Säuren oder Basen nicht in gleicher Weise treffen. Der Wärmewerth dieser Veränderungen müsste überall in der beobachteten Neutralisationswärme enthalten sein, wo jene Bestandtheile reagiren; dadurch könnten die constanten Unterschiede bedingt sein, während der Wärmewerth der Neutralisation selbst ungeändert bliebe. Die Umsetzung zweier neutralen Salze würde ohne Wärmewerth erfolgen, weil dabei jene Veränderung nicht mehr in Betracht käme.

Wo also Thermoneutralität stattfindet, ist wahrscheinlich der Wärmewerth des Neutralisationsvorganges an sich gleich gross, und die wahrnehmbaren Unterschiede sind auf secundäre Vorgänge verschiedener Art zurückzuführen, welche die Neutralisation begleiten. Die calorimetrische Messung giebt daher keinen sicheren Maassstab für die Energiedifferenz des Neutralisationsvorganges. Nur in jenen Ausnahmefällen, welche in §. 461 erwähnt wurden (bei einigen Salzen des Cadmiums, des Bleies, des Quecksilbers, vielleicht auch noch bei anderen Salzen, die nicht untersucht sind), ist man genöthigt anzunehmen, dass die

Natur der Basen und Säuren auf die Neutralisationswärme selbst von Einfluss sei.

464. Mag es aber auch dahingestellt bleiben, woher die constanten Differenzen der beobachteten Neutralisationswärmen verschiedener Säuren und Basen rühren, so ist es doch von Interesse, jene Differenzen mit Bezug auf die sonstigen Eigenschaften der betreffenden Säuren und Basen näher zu betrachten.

In §. 457 wurde schon bemerkt, dass die schwächeren unter verwandten Säuren gewöhnlich kleinere Neutralisationswärme haben, wenn überhaupt ein Unterschied besteht. Deutlicher lassen sich derartige Beziehungen erkennen, wenn man organische Säuren mit ihren Substitutionsproducten vergleicht. Für die Essigsäure und einige Derivate derselben ergeben sich z. B. folgende Neutralisationswärmen mit Natron:

	$\overline{A}$	$(\overline{A}\,Aq, NaOH\,Aq)$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	13,39 Cal.
Monochloressigsäure . . .	$C_2H_3ClO_2$	14,28 „
Dichloressigsäure	$C_2H_2Cl_2O_2$	14,83 „
Trichloressigsäure	$C_2HCl_3O_2$	13,92 „
Amidoessigsäure	$C_2H_3(NH_2)O_2$	3,0 „

Man sieht, dass durch den Eintritt des negativen Chlors an Stelle von Wasserstoff in das Radical der Essigsäure die Neutralisationswärme sich erhöht, während gleichzeitig der saure Charakter stärker hervortritt (§§. 381, 405). Die Neutralisationswärme der Mono- und Dichloressigsäure ist grösser als diejenige der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure. Merkwürdigerweise entwickelt die Trichloressigsäure wieder eine etwas kleinere Wärmemenge. — Wird Wasserstoff durch die positive Amidogruppe ersetzt, so nimmt die Neutralisationswärme beträchtlich ab. Aehnlichen Unterschied bemerkt man an der Benzoësäure und der Amidobenzoësäure; doch hat auch die Nitrobenzoësäure etwas kleinere Neutralisationswärme ergeben als die Benzoësäure selbst.

	$\overline{A}$	$(\overline{A}\,Aq, NaOH\,Aq)$
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	13,5 Cal.
Amidobenzoësäure	$C_7H_5(NH_2)O_2$	9,3 „
Nitrobenzoësäure	$C_7H_5(NO_2)O_2$	12,8 „

Das Phenol, welches seiner Constitution nach ein Alkohol ist, aber als schwache Säure wirkt, erzeugt bei der Neutralisation eine ziemlich kleine Wärmemenge, doch immerhin mehr als die eigentlichen Alkohole, die sich in verdünnter wässeriger Lösung wahrscheinlich gar nicht mit

Alkalien umsetzen. Der saure Charakter des Phenols und gleichzeitig dessen Neutralisationswärme wird erhöht durch den Eintritt negativer Bestandtheile an Stelle von Wasserstoff. Bei dem Trinitrophenol (Pikrinsäure), welches eine starke Säure ist, wird der normale Wärmewerth der Neutralisation anderer Säuren erreicht. Bemerkenswerth ist dabei, dass die relative Stellung der Substituenten in isomeren Verbindungen von Einfluss zu sein scheint.

	$\overline{A}$	$(\overline{A}\,Aq, NaOH\,Aq)$
Phenol	C_6H_6O	7,4 Cal.
Monochlorphenol	C_6H_5ClO	7,8 „
Dichlorphenol	$C_6H_4Cl_2O$	9,1 „
Paramononitrophenol . .	$C_6H_5(NO_2)O$	8,9 „
Orthomononitrophenol . .	$C_6H_5(NO_2)O$	9,3 „
Trinitrophenol	$C_6H_3(NO_2)_3O$	13,7 „

Eine Gesetzmässigkeit in strenger Form lässt sich zwar aus den angeführten Thatsachen nicht ableiten, schon deshalb nicht, weil die eine der verglichenen Eigenschaften, die Stärke der Säuren, nicht sicher quantitativ zu messen ist (vergl. §. 405). Allein man darf doch behaupten, dass im Allgemeinen die Neutralisationswärme der organischen Säuren grösser wird durch die Substitution negativer Bestandtheile, und kleiner durch die Substitution positiver Bestandtheile an Stelle von Wasserstoff, wenn dadurch die sauren Eigenschaften der Verbindung verstärkt resp. geschwächt werden.

465. Ganz entsprechendes findet sich bei den basischen Verbindungen. Das Anilin ist eine schwache Base mit kleiner Neutralisationswärme. Durch Substitution negativer Bestandtheile, namentlich von NO_2 an Stelle von H, wird der basische Charakter der Verbindung noch mehr abgeschwächt und zugleich die Neutralisationswärme weiter herabgedrückt. Dabei kann man wieder wahrnehmen, dass die relative Stellung der Substituenten in dem Molecüle des Anilins einen, wenn auch kleinen, Einfluss auf die Neutralisationswärme ausübt:

	B	(B Aq, HCl Aq)
Anilin	C_6H_7N	7,74 Cal.
Orthochloranilin	C_6H_6ClN	6,3 „
Metachloranilin	C_6H_6ClN	6,6 „
Parachloranilin	C_6H_6ClN	7,2 „
Nitroanilin	$C_6H_6(NO_2)N$	1,8 „

Betrachtet man das Anilin als Substitutionsproduct des Ammoniaks, so sieht man wieder, dass durch den Eintritt des negativen Radicals Phenyl, C_6H_5, an Stelle von Wasserstoff die Neutralisationswärme zugleich mit den basischen Eigenschaften erheblich abgeschwächt wird. Die Substitution durch die mehr neutralen Radicale Methyl oder Aethyl beeinflusst die Neutralisationswärme nicht so bestimmt. Methyl- und Aethylamin haben etwas grössere, Dimethyl- und Trimethylamin etwas kleinere Neutralisationswärmen als Ammoniak:

	B	(BAq, HClAq)
Ammoniak	NH_3	12,27 Cal.
Anilin	$NH_2(C_6H_5)$	7,73 "
Methylamin	$NH_2(CH_3)$	13,11 "
Aethylamin	$NH_2(C_2H_5)$	13,44 "
Dimethylamin	$NH(CH_3)_2$	11,81 "
Trimethylamin	$N(CH_3)_3$	8,74 "
Tetramethylammoniumhydroxyd	$(N(CH_3)_4OH$	13,75 "

Sehr bemerkenswerth ist, dass das Tetramethylammoniumhydroxyd, welches als starke Base wirkt, gerade soviel Wärme entwickelt wie die Alkalien. Dies giebt einen Fingerzeig, worauf vielleicht die kleine Neutralisationswärme des Ammoniaks beruhen mag. Das Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$, welches krystallisirt erhalten werden kann, ist aller Wahrscheinlichkeit nach als solches in seiner wässerigen Lösung vorhanden, und wirkt darum bei der Neutralisation wie andere Hydroxyde. Das Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, ist dagegen für sich nicht beständig, und vermuthlich ist in wässeriger Lösung das Ammoniak zum Theil wenigstens noch als Anhydrid, NH_3, enthalten. Da nun die aus Ammoniak entstehenden Salze als Ammoniumverbindungen anzusehen sind, so muss man sich vorstellen, dass bei der Neutralisation des Ammoniaks zwei Vorgänge stattfinden: Bildung von Ammoniumhydroxyd aus Ammoniak und Wasser, und Umsetzung des Hydroxydes mit der Säure in normaler Weise. Der Wärmewerth des ersteren Vorganges addirt sich überall zu der Neutralisationswärme des Ammoniaks (und seiner Derivate, die kein Hydroxyd bilden) und bedingt den beobachteten constanten Unterschied gegen die Neutralisationswärme der Alkalien und anderer beständiger Hydroxyde (§. 464). Wenn diese Erklärung richtig ist, so folgt weiter, dass die Bildung von Ammoniumhydroxyd aus Ammoniak und Wasser unter Wärmeabsorption stattfinden müsste, was im Einklang mit der Unbeständigkeit der Verbindung wäre (§. 483).

466 Manche Salze schwächerer Säuren oder Basen werden durch die Wirkung des Wassers partiell zersetzt, so dass neben dem Salze freies basisches und saures Hydroxyd in der Lösung enthalten sind. Diese Zersetzung muss sich an der in wässeriger Lösung beobachteten Neutralisationswärme bemerklich machen; dieselbe muss kleiner erscheinen.

man nach Analogien erwarten sollte. — Der Grad der Zersetzung wird durch die relative Menge des Lösungswassers und durch einen Ueberschuss der Säure oder der Base abgeändert (§§. 401, 402); wenn die Veränderlichkeit gross genug ist, muss sich die Neutralisationswärme von denselben Factoren abhängig erweisen. Durch calorimetrische Versuche kann daher unter günstigen Umständen die partielle Zersetzung in Lösungen bestätigt werden.

Ein Ueberschuss von Säure oder Base, der bei der Neutralisation zugegen ist, vermehrt nach den Gesetzen der Massenwirkung die Menge des gebildeten normalen Salzes, und erhöht dadurch den Wärmewerth des Vorganges, oder derselbe Ueberschuss bringt neue Wärmemengen hervor, wenn er nachträglich zu einer Lösung hinzugefügt wird, welche äquivalente Mengen der Bestandtheile enthält.

Die Gegenwart grösserer Wassermengen verstärkt die Zersetzung und bedingt in Folge dessen kleinere Wärmewerthe. Diesen Einfluss der Wassermenge kann man entweder beobachten, indem man die Neutralisationswärme für verschiedene Verdünnung der Bestandtheile misst oder indem man zu der Lösung des bereits gebildeten Salzes neue Wassermengen giebt. Nach §. 431 muss nämlich die Summe der Wärmewerthe dieselbe sein, wenn man einmal Säure und Base in mässiger Verdünnung zusammenbringt und die gebildete Lösung weiter verdünnt, oder wenn man ein anderes Mal Säure und Base für sich hinreichend verdünnt und danach zusammengiesst, so dass eine Lösung von derselben Concentration wie vorher entsteht. Nennt man also N und N′ die Neutralisationswärmen bei den verschiedenen Verdünnungen, und bezeichnet die Verdünnungswärme des Salzes mit D_s, der Säure mit D_a, der Base mit D_b, so stellt die Gleichung: $N + D_s = D_a + D_b + N'$ den einfachen Zusammenhang zwischen der Neutralisationswärme bei verschiedener Verdünnung und den Verdünnungswärmen dar. Setzt man wie bisher voraus, dass bei der angewendeten Concentration der Säure und Base weitere Verdünnung keinen merklichen Wärmewerth mehr hat, d. h. dass $D_a = D_b = 0$, so reducirt sich obige Gleichung auf: $N + D_s = N'$, oder $N' - N = D_s$, d. h. der Unterschied der Neutralisationswärmen bei verschiedener Verdünnung ist gleich der Verdünnungswärme der Salzlösung.

Die meisten Salzlösungen von der Verdünnung, für welche die betrachteten Neutralisationswärmen bestimmt sind, geben nach §. 449 bei weiterem Wasserzusatz keinen oder einen verschwindend kleinen Wärmewerth. Die Neutralisationswärme derselben muss daher von der Verdünnung unabhängig und eine etwaige fortschreitende Zersetzung durch das Wasser unmerklich sein. Als Ausnahme wurde aber beispielsweise das Natriumsilicat erwähnt. Die Verdünnung einer Lösung desselben absorbirt beträchtliche Wärmemengen, auch wenn sie schon relativ viel Wasser enthält. Die Neutralisationswärme nimmt daher mit steigender Verdünnung ab, in Folge der durch den Wasserzusatz bewirkten fortschreitenden Zersetzung des Salzes. Diese Zersetzung ist schon nach anderen chemischen Eigenschaften der Lösung wahrscheinlich; sie zeigt sich aber auch darin, dass die Neutralisation einer Kieselsäurelösung mit Natron je nach der relativen Menge der Bestandtheile bedeutend verschiedene Wärmewerthe ergiebt. Man hat gefunden:

n	$(2 NaOH Aq, n SiO_2 Aq)$
½	2,71 Cal.
1	5,23 „
2	8,63 „
4	12,97 „*
6	15,91 „

Während also die scheinbare Neutralisationswärme für die Mischung äquivalenter Mengen der Bestandtheile 5,23 Cal. beträgt, steigt dieselbe auf mehr als das Dreifache, wenn dieselbe Menge Natron mit der sechsfachen Menge Kieselsäure zusammengebracht wird, und dabei hat offenbar die Wirkung ein Ende noch nicht erreicht. Denn man ersieht aus den angeführten Zahlen, dass der Zusatz eines weiteren Formelgewichts SiO_2Aq zu der ersteren Mischung 3,40 Cal., der Zusatz des dritten und vierten je 2,17 Cal. und der Zusatz des fünften und sechsten immer noch 1,47 Cal. entwickelt, woraus hervorgeht, dass auch fernerer Zusatz noch neue Wärmemengen erzeugen würde. Es wird noch im Folgenden zu zeigen sein, dass bei beständigen Salzen der Zusatz eines Ueberschusses von Säure oder Base keine ähnlichen Erscheinungen bewirkt, wenn nicht bestimmte Ursachen sich nachweisen lassen (§. 467 ff.). Die angenommene partielle Zersetzung des Natriumsilicates erklärt aber die beobachteten Erscheinungen vollkommen befriedigend.

Manche Salze schwerer Metalle scheinen in wässeriger Lösung partiell in lösliche Bestandtheile zersetzt zu sein. Besonders bei Eisenoxydsalzen hat man die Zersetzung (durch Diffusionserscheinungen) constatiren und sogar (mit Hülfe des Magnetismus) messen können (vergl. §. 402). Diese Zersetzung erklärt zum Theil die Kleinheit der Neutralisationswärme jener Salze und vielleicht auch die Abweichungen von den sonst beobachteten Regelmässigkeiten. Nach §. 458 sind die Neutralisationswärmen des Ferrihydroxyds, bezogen auf ein Moleculargewicht der Säuren, für Chlorwasserstoff 5,62, für Salpetersäure 5,63 und für Essigsäure 4,01 Cal. Der Unterschied zwischen dem Chlorid und Nitrat einerseits und dem Acetat andererseits ist beträchtlich grösser als gewöhnlich (1,6 statt circa 0,5 Cal.). Das Acetat scheint danach am meisten zersetzt zu sein. Dies stimmt damit überein, dass die Acetatlösung beim Verdünnen bedeutend grössere Wärmemengen absorbirt als die Lösungen der anderen Eisenoxydsalze.

Man muss ferner aus mancherlei Anzeichen schliessen, das die Ammoniaksalze in wässeriger Lösung sich in einem Zustande partieller Zersetzung befinden. Diese Zersetzung scheint aber für alle stärkeren Säuren und bei gewöhnlicher Temperatur nicht so weit zu gehen, dass sie sich in den Neutralisationswärmen bemerklich machen könnte. Selbst das Acetat giebt bei sehr verschiedener Verdünnung merklich gleich grosse Neutralisationswärmen. Nur an den Ammoniumsalzen sehr schwacher Säuren, z. B. an dem Carbonate, dem Borate oder dem Phenate, konnten die Anzeichen einer partiellen Zersetzung calorimetrisch nachgewiesen

werden. Die Neutralisation des Phenols entwickelt z. B. mit $NaOH$ 7,3, mit NH_3 aber nur 2,0 Cal. Der Unterschied, welcher sehr viel grösser ist als sonst für andere Natrium- und Ammoniumsalze (circa 1,5, vergl. §. 457), rührt wahrscheinlich von der Zersetzung durch das Wasser her. Denn man findet grössere Wärmewerthe, wenn man mehr als die äquivalente Menge Ammoniak zusetzt, und bei der Verdünnung der Lösung mit mehr Wasser wird Wärme absorbirt. — In ähnlicher Weise unterscheidet sich das Ammoniumcarbonat von den Kohlensäuresalzen der Alkalien. Es fand sich nämlich

in Gegenwart von 100 H_2O $(2NH_3Aq, CO_2Aq) = 16{,}85$ Cal.
" " " 400 " " $= 15{,}90$ "

Dagegen ist bei verschiedenen Verdünnungen merklich gleich

$$(2NaOHAq, CO_2Aq) = 20{,}18 \text{ Cal.}$$

Der Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen des Ammonium- und Natriumcarbonats ist demnach gleichfalls grösser, als für beständigere Natrium- und Ammoniumsalze, und nimmt überdies mit steigender Verdünnung zu; hieraus muss man nach dem oben Gesagten auf eine fortschreitende Zersetzung des Ammoniumcarbonats in verdünnteren Lösungen schliessen. — Dabei ist jedoch zu bemerken, dass diese Zersetzung nicht freie Kohlensäure, sondern neben Ammoniak das saure Carbonat $CO_3H(NH_4)$ liefern muss; denn die Lösung des letzteren giebt keine deutliche Zeichen von Zersetzung mehr. Es wird sich weiter unten zeigen, dass man bei mehrbasischen Säuren öfter solchen Zersetzungen begegnet, welche die neutralen und die sauren Salze nicht in gleicher Weise angreifen (§§. 468, 469).

467. Die Annahme einer partiellen Zersetzung mancher Salze in ihren verdünnten Lösungen erklärt einige befremdliche thermische Erscheinungen bei Vorgängen, an welchen diese Salze betheiligt sind; jene Annahme erhält dadurch eine gewichtige Bestätigung. Wenn z. B. neutrales Kaliumcarbonat auf Ammoniumnitrat in Lösung einwirkt, so beobachtet man beträchtliche Wärmeabsorption:

$$(K_2CO_3Aq, 2NH_4NO_3Aq) = -6{,}4 \text{ Cal.}$$

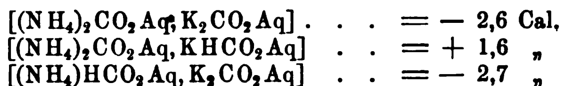
Diese Thatsache, welche der Regel der Thermoneutralität (§. 460) scheinbar widerspricht, wird verständlich, wenn man annehmen darf, dass sich durch Umsetzung Kaliumnitrat und neutrales Ammoniumcarbonat bildet, und dass danach die partielle Zersetzung des letzteren Salzes eintritt, welche man nach anderen Beobachtungen vermuthen muss. Diese Zersetzung bedingt die beobachtete Wärmeabsorption. — Die gleiche Erscheinung zeigt sich beim Vermischen von Natriumphenat und Chlorammonium, und die mögliche Entstehung und muthmaassliche Zersetzung des Ammoniumphenates giebt auch hier die Erklärung:

$$(NaC_6H_5OAq, NH_4ClAq) = -4{,}1 \text{ Cal.}$$

Die angenommene Umsetzung, welche in beiden Fällen die stärkere Säure mit der stärkeren Base, die schwächere Säure mit der schwächeren Base zusammenbringt, muss nahe vollständig sein; denn die Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Kaliumnitrat, oder von Ammoniumphenat auf

Chlornatrium giebt keinen erheblichen Wärmewerth. Zu diesen Salzen verbunden, befinden sich also die Bestandtheile in der gemischten Lösung im Gleichgewicht.

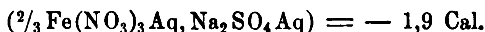
Die partielle Zersetzung durch das Wasser veranlasst ferner sehr charakteristische Erscheinungen, wenn man die Kohlensäuresalze der Alkalien und des Ammoniaks in wässeriger Lösung zusammenbringt. Man hat z. B. gemessen:



$$[(NH_4)_2CO_3Aq, K_2CO_3Aq] \ldots = -2{,}6 \text{ Cal.}$$
$$[(NH_4)_2CO_3Aq, KHCO_3Aq] \ldots = +1{,}6 \text{ „}$$
$$[(NH_4)HCO_3Aq, K_2CO_3Aq] \ldots = -2{,}7 \text{ „}$$

Hier muss man sich zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen denken, dass in dem ersten Beispiel das freie Ammoniak, welches als Zersetzungsproduct des neutralen Ammoniumsalzes in der Lösung zugegen ist, dem Kaliumcarbonat einen Theil der Kohlensäure entzieht, indem sich die sauren Salze bilden. Dadurch wird aber das Verhältniss zwischen dem neutralen und sauren Ammoniumcarbonat und dem freien Ammoniak, welches für das chemische Gleichgewicht erforderlich ist, gestört. Neue Mengen des neutralen Salzes müssen zersetzt werden, um dasselbe wieder herzustellen, und diese Zersetzung bedingt im Wesentlichen die beobachtete Wärmeabsorption. — In den beiden anderen Beispielen muss man sich die Störung des chemischen Gleichgewichts durch partielle Umsetzung zwischen dem neutralen und dem sauren Carbonate der beiden Basen hervorgerufen denken. In dem zweiten Beispiele würde sich aus neutralem Ammoniumsalz und saurem Kaliumsalz saures Ammoniumcarbonat bilden; dieses aber muss nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung mit dem freien Ammoniak neue Mengen neutrales Salz unter Wärmeentwickelung erzeugen. In dem letzten Falle würde durch die Umsetzung von neutralem Kaliumsalz und saurem Ammoniumsalz neutrales Ammoniumcarbonat entstehen, dessen partielle Zersetzung wieder Wärmebindung veranlassen muss. — Auch die paradoxe Erscheinung, dass neutrales und saures Ammoniumcarbonat in wässeriger Lösung sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung mischen, kann durch die partielle Zersetzung des ersteren erklärt werden. Der Zusatz des sauren Carbonates stört das chemische Gleichgewicht; der Grad der Zersetzung des neutralen Salzes muss dadurch vermindert werden und die Rückbildung desselben entwickelt Wärme.

An den Ferrisalzen beobachtet man dieselben der Thermoneutralität widersprechenden Erscheinungen, wenn sie mit anderen beständigeren Salzen in Lösung zusammentreffen, z. B. Ferrinitrat mit Natriumsulfat:



$$({}^2/_3\,Fe(NO_3)_3Aq, Na_2SO_4Aq) = -1{,}9 \text{ Cal.}$$

oder mit Kupfersulfat:



$$({}^2/_3\,Fe(NO_3)_3Aq, CuSO_4Aq) = -1{,}8 \text{ „}$$

oder selbst mit Ferrosulfat:



$$({}^2/_3\,Fe(NO_3)_3Aq, FeSO_4Aq) = -1{,}7 \text{ „}$$

Zweifellos sind diese Erscheinungen ebenso zu erklären, wie die vorher besprochenen, durch Umsetzung und darauf folgende partielle Zersetzung

des neu gebildeten Ferrisalzes, bis das gestörte chemische Gleichgewicht wieder hergestellt ist.

Indessen muss hier betont werden, dass die beobachteten thermischen Erscheinungen niemals unmittelbaren Aufschluss über die Vorgänge in den Lösungen geben können, welche sie begleiten; sie zeigen zunächst immer nur an, dass überhaupt ein Vorgang in der betreffenden Lösung stattfindet. Ueber die Natur dieses Vorganges müssen uns in erster Linie Erfahrungen anderer Art belehren. Nachträglich bieten aber Sinn und Grösse der gemessenen Wärmewerthe stets ein bedeutsames Mittel, um zu controliren, ob wir das Wesen des Vorganges richtig erkannt haben. Die Annahme einer partiellen Zersetzung gelöster Salze durch das Wasser erweist sich dieser Controle gegenüber in sehr vielen Fällen als zutreffend.

468. Wenn beim Vermischen äquivalenter Mengen der Bestandtheile in wässeriger Lösung diese Bestandtheile sich vollständig in normales Salz umsetzen, und wenn in der Lösung ein saures oder basisches Salz derselben Bestandtheile nicht entstehen kann, so darf man erwarten, dass ein Ueberschuss von Säure oder Base in der Lösung des Salzes keine Wärme mehr entwickelt. Diese Erwartung wird an den Alkalisalzen einbasischer Säuren befriedigend durch die Beobachtung bestätigt. Man hat folgende Wärmewerthe beobachtet, als zu der verdünnten Lösung von einem Moleculargewicht der genannten Salze noch ein Moleculargewicht der betreffenden Säure oder Base hinzugefügt wurde:

Salze	Zusatz von	
	Säure	Base
Natriumacetat	+ 0,08	+ 0,01
Natriumnitrat	− 0,04	+ 0,00
Natriumchlorid	− 0,03	+ 0,01
Natriumbromid	− 0,04	—
Natriumjodid	− 0,06	—
Natriumcyanid	+ 0,03	− 0,03
Natriumfluorid	− 0,29	—
Kaliumjodat	+ 0,19	+ 0,61

Diese Wärmewerthe sind verschwindend klein gegen die Neutralisationswärme und meistens sogar negativ; sie haben daher keine Bedeutung, zumal sie schon nahe an die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen. Nur bei der Fluorwasserstoffsäure und der Jodsäure deuten etwas grössere Werthe vielleicht auf die Bildung geringer Mengen complicirterer Verbindungen in der Lösung hin.

Würde man zu einer der angeführten einbasischen Säuren die zur Sättigung nöthige Menge der Base nach und nach in gleichen Theilen hinzufügen, so würde jeder Theil gleich viel Wärme entwickeln, bis der Neutralitätspunkt erreicht wäre; darüber hinaus würde die Wärme-

entwickelung plötzlich verschwindend klein oder negativ werden. Ganz ebenso müssten sich nun die mehrbasischen Säuren verhalten, wenn die einzelnen Wasserstoffatome in dem Molecül derselben beim Austausch gegen positive Metalle alle gleichwerthig angenommen werden dürften. Allein diese Voraussetzung scheint nur selten vollständig zuzutreffen. Denn wenn zu der Lösung eines Moleculargewichts einer mehrbasischen Säure die zur Sättigung nöthige Menge der Base nach und nach hinzugefügt wird, so beobachtet man für die ersten Aequivalente bald grössere, bald kleinere Wärmewerthe als für die folgenden, und über die Sättigung hinaus wird meistens noch beträchtlich mehr Wärme entwickelt oder absorbirt, als bei den angeführten einbasischen Säuren. Die bisherigen Angaben, mehrbasische Säuren betreffend, bezogen sich auf die mittlere Neutralisationswärme des normalen Salzes (§. 456); jetzt ist aber die Neutralisationswärme für die einzelnen Aequivalente des Molecüls noch näher zu untersuchen.

Von den wenigen mehrbasischen Säuren, welche sich annähernd normal verhalten, sei die zweibasische Aepfelsäure als Beispiel erwähnt. Der successive Zusatz von je einem Moleculargewicht NaOH zu einem Moleculargewicht der gelösten Säure $C_4H_6O_5$ entwickelt

für das erste	NaOH	13,03 Cal.
„ „ zweite	NaOH	13,13 „
„ „ dritte	NaOH	0,59 „

Die beiden Aequivalente der zweibasischen Säure ergeben gleiche Neutralisationswärme, und der Zusatz von Natron über die Sättigung hinaus bringt nur noch eine geringe thermische Wirkung hervor; der Neutralisationsvorgang ist mit dem Zusatz des zweiten Aequivalentes beendigt.

Bei einer grösseren Gruppe mehrbasischer Säuren erzeugt das erste NaOH mehr Wärme als die folgenden. Zu diesen gehören unter anderen die Chromsäure, die schweflige und selenige Säure und die Kohlensäure unter den zweibasischen, die Orthophosphorsäure und die Arsensäure unter den dreibasischen Säuren. Das Verhalten dieser Säuren wird durch folgende Zahlen erläutert.

Neutralisationswärme in wässeriger Lösung für je ein NaOH.

	Mittel	Erstes NaOH	Zweites NaOH	Drittes NaOH	Viertes NaOH
CrO_4H_2	12,36	13,13	11,59	0,22	—
SO_3H_2	14,48	15,87	13,10	0,18	—
CO_3H_2	10,09	11,02	9,17	0,20	—
AsO_4H_3	11,97	14,99	12,59	8,34	0,42
PO_4H_3	11,34	14,83	12,25	6,95	0,49

Die Neutralisationswärmen der einzelnen Aequivalente dieser Säuren sind unter einander und von dem Mittelwerthe für das normale Salz (welcher in der ersten Spalte angegeben ist) sehr bedeutend verschieden, namentlich bei Arsen- und Phosphorsäure. Die Neutralisationswärme der

letzteren übersteigt für das erste Aequivalent (mit 14,99, resp. 14,83 Cal.) diejenige der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure; sie erreicht aber für das dritte Aequivalent nicht die Hälfte dieses Betrages und ist kleiner als die Neutralisationswärme des Phenols (7,4 Cal.). Mit dem dritten Aequivalent scheinen Arsensäure und Phosphorsäure nur noch als schwache Säuren zu reagiren. Auch bringt der fernere Zusatz eines Ueberschusses von Natron bei denselben eine nicht zu vernachlässigende Wärmemenge hervor. Die normalen Salze erleiden daher wahrscheinlich eine partielle Zersetzung durch das Lösungswasser, deren Betrag durch Zusatz von überschüssiger Base herabgesetzt wird. In der That zeigt die Lösung des normalen Orthophosphates, Na_3PO_4, alkalische Reaction, welche deutlich auf eine partielle Zersetzung hinweist. Vermuthlich trifft aber diese Zersetzung nur das normale Salz, nicht mehr die beständigeren sauren Salze, welche unter grösserer Wärmeentwickelung sich bilden.

Die Kohlensäure wirkt gleichfalls, entsprechend dem Unterschiede in der Neutralisationswärme, mit dem ersten Aequivalent als stärkere, mit dem zweiten als schwächere Säure. Dies geht aus dem bereits erwähnten Verhalten ihrer Ammoniumsalze hervor (§. 466). Die Lösung des normalen Ammoniumcarbonates zeigt deutliche Merkmale einer partiellen Zersetzung, die Lösung des sauren Carbonates nicht. Der Anfang einer solchen Zersetzung scheint sich übrigens bei allen drei oben angeführten zweibasischen Säuren bemerklich zu machen, indem durch einen Ueberschuss von NaOH noch kleine Wärmemengen entwickelt werden.

An die besprochenen mehrbasischen Säuren reihen sich mehrere andere an, deren normale Salze in ihrer Lösung, nach den thermischen Erscheinungen bei der Neutralisation zu urtheilen, vollständig in saures Salz und freie Base zersetzt sind. — Die krystallisirte Borsäure hat die Zusammensetzung BoO_3H_3. Dieser Formel einer dreibasischen Säure entsprechend kennt man auch einzelne Salze im festen Zustande, z. B. $Mg_3(BoO_3)_2$. Die Neutralisation einer Borsäurelösung ergiebt aber Folgendes:

n	$(BoO_3H_3Aq, nNaOHAq)$
1	10,00 Cal.
1,5	10,23 "
3	10,32 "

Die Neutralisationswärme steigt demnach nicht mehr wesentlich, wenn auf ein Formelgewicht BoO_3H_3 mehr als ein NaOH kommt. Es scheint also in der Lösung nicht das normale Salz der Orthoborsäure, sondern das saure Salz NaH_2BoO_3, oder vielleicht das beständigere Metaborat, $NaBoO_2$, trotz eines Ueberschusses von Natron, sich … welche der Zusammensetzung des normalen Ortho… …h durch chemische Eigenschaften, dass … phosphorige Säure könnte nach ihre… Säure sein; man kennt auch normale … setzung entsprechen, aber keine Salze …

wirkt in den meisten Salzen nur zweibasisch, und so erscheint sie auch nach der Neutralisationswärme in wässeriger Lösung. Man findet nämlich folgende Wärmewerthe bei successivem Zusatz von Natron:

Erstes NaOH	. . . .	14,83 Cal.
Zweites NaOH	. . . .	13,72 „
Drittes NaOH	. . . .	0,50 „

Der Zusatz des dritten NaOH bewirkt keine thermische Veränderung mehr, welche die Bildung des normalen Salzes, PO_3Na_3, begleiten müsste.

Sehr auffallend ist das Verhalten des Schwefelwasserstoffs, der nach seiner feststehenden Molecularformel H_2S und nach der Zusammensetzung vieler Sulfide als zweibasische Säure fungiren sollte. In wässeriger Lösung zeigt jedoch die Neutralisationswärme Anderes an:

B	(H_2SAq, n BAq)	
	$n = 1$	$n = 2$
NaOH	7,74	7,80
$\frac{1}{2}BaO_2H_2$	7,87	7,97
NH_3	6,19	6,34

Zwei Aequivalente der Basen entwickeln nur ganz unbedeutend mehr Wärme als ein Aequivalent. Der Schwefelwasserstoff wirkt daher in wässeriger Lösung als einbasische Säure. Selbst bei Ueberschuss der Basen bilden sich nur die sauren Salze, z. B. NaHS; das normale Sulfid, Na_2S, muss sich bei der Auflösung in NaOH und NaSH spalten.

Man hat das geschilderte Verhalten einiger mehrbasischer Säuren mit den Eigenschaften der organischen sogenannten Oxysäuren, z. B. der Glycolsäure oder Milchsäure, verglichen. Das Molecül der letzteren enthält ebenfalls zwei H, die sich unter günstigen Umständen durch basische Metalle ersetzen lassen. Aber nur bei einem dieser Wasserstoffatome führt der Austausch zu einem wahren beständigen Salze, bei dem anderen zu einer unbeständigen Verbindung, die sehr leicht durch Wasser zersetzt wird. Der Unterschied wird durch die Constitution jener Säuren befriedigend erklärt (§. 381); die beobachteten analogen Erscheinungen bei anorganischen Säuren sind vielleicht auch auf Unterschiede in deren Constitution zurückzuführen, die jedoch bis heute noch nicht klar erkannt sind.

469. In einer anderen Gruppe mehrbasischer Säuren erscheint die Neutralisationswärme in wässeriger Lösung für das erste Aequivalent kleiner als für die folgenden. Gleichzeitig findet man grössere Beständigkeit an den normalen Salzen dieser Säuren, nicht mehr an den sauren Salzen. Hauptrepräsentant dieser Gruppe ist die Schwefelsäure, ferner gehören unter anderen dazu die Selensäure, die Oxalsäure und die Weinsäure, und als dreibasische die Aconitsäure und die Citronensäure. Die successive Neutralisation dieser Säuren ergiebt folgende Wärmewerthe:

Neutralisationswärme für je ein NaOH in wässeriger Lösung.

Säure	Mittel	Erstes NOH	Zweites NOH	Drittes NOH	Viertes NOH
SO_4H_2	15,69	14,75	16,63	— 0,01	—
SeO_4H_2	15,19	14,76	15,36	—	—
$C_2H_2O_4$	14,14	13,84	14,43	0,16	—
$C_4H_6O_6$	12,56	12,44	12,87	0,33	—
$C_6H_6O_6$	13,04	12,85	12,93	13,33	0,33
$C_6H_8O_7$	12,99	12,67	12,77	13,54	0,91

Die Neutralisationswärmen für die einzelnen Aequivalente sind auch hier unter einander und von den Mittelwerthen für die normalen Salze (in der ersten Spalte) beträchtlich verschieden. Bei der Schwefelsäure übersteigt der Wärmewerth des zweiten Aequivalentes den des ersten um nahe 13 Proc. — Ueber die Sättigung hinaus sieht man bei der Schwefelsäure so gut wie gar keine, bei den anderen Säuren nur kleine Wärmemengen auftreten; dieselben zeigen höchstens bei der Citronensäure einen beachtenswerthen Vorgang in der Lösung an.

Die Lösungen normaler Salze der jetzt in Rede stehenden mehrbasischen Säuren müssen sich von den vorher besprochenen durch ihr Verhalten bei Zusatz eines Ueberschusses der betreffenden Säure thermisch unterscheiden. Denn wenn überschüssige Säure zugesetzt wird, so müssen sich in den früher betrachteten Fällen nothwendig die sauren Salze bilden, da diese beständiger sind als die normalen, und dabei muss Wärme entwickelt werden, weil die Neutralisationswärme jener sauren Salze grösser ist als die der normalen. Bei den jetzt betrachteten Säuren aber könnte die Bildung der sauren Salze nur unter Wärmeabsorption stattfinden, weil deren Neutralisationswärme kleiner ist als die der normalen Salze. Eine solche Wärmeabsorption beobachtet man nun wirklich, wenn man einen Ueberschuss der Säuren zu den Lösungen ihrer normalen Salze hinzusetzt. Die Erscheinung ist an einigen Beispielen näher verfolgt worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Wärmeabsorption keineswegs aufhört, wenn gerade die zur Bildung des sauren Salzes nöthige Säuremenge zu dem normalen Salz hinzugesetzt worden ist; dieselbe wächst vielmehr noch weiter, auch wenn die Menge der zugesetzten Säure jene Grenze überschreitet, indem sie sich, wie es scheint, bei sehr grossem Säureüberschuss asymptotisch einem Grenzwerthe nähert. Man hat z. B. an dem Natriumsulfat folgende Wärmewerthe beobachtet:

n	(Na_2SO_4Aq, nH_2SO_4Aq)
$^1/_4$	— 0,79 Cal.
$^1/_2$	— 1,26 „
1	— 1,87 „
2	—
4	

Die Abhängigkeit dieser Wärmewerthe von der Anzahl der zugesetzten Säuremolecüle lässt sich annähernd durch die Formel ausdrücken:

$$(Na_2SO_4Aq . nH_2SO_4Aq) = -\frac{n}{n-0,5}\ 3,30\ \text{Cal.},$$

nach welcher bei sehr grosser Säuremenge im Maximum 3,30 Cal. absorbirt werden würden.

Diese veränderliche Wärmeabsorption kann durch die Bildung des sauren Sulfates wohl erklärt werden, wenn man annimmt, dass das saure Salz durch das Lösungswasser partiell in normales Salz und freie Säure zersetzt werde. Die Zersetzung müsste in Gegenwart überschüssiger Säure sich vermindern und ein grosser Säureüberschuss müsste merklich alles normale Salz in saures umwandeln; dieser vollständigen Bildung des sauren Sulfates würde der Grenzwerth der Wärmeabsorption von 3,30 Cal. entsprechen. — Bringt man mit einem Moleculargewicht Schwefelsäure steigende Mengen des normalen Salzes zusammen, so beobachtet man dieselbe zunehmende Wärmeabsorption; dagegen wird weniger Wärme verschluckt, wenn bei gleichem Verhältniss zwischen Säure und normalem Salz die Verdünnung grösser wird. Beides ist mit der Annahme einer partiellen Zersetzung durch das Wasser und mit den Gesetzen der Massenwirkung in bestem Einklang. Die beobachteten Erscheinungen entsprechen völlig dem, was sich für die Säuren der zuerst betrachteten Gruppe ergeben hat. Es tritt ein chemisches Gleichgewicht ein, an welchem sich das normale Salz, das saure Salz und das Lösungswasser betheiligen, ausserdem aber dort die freie Base, weil das normale Salz von dem Wasser angegriffen wird, hier dagegen die freie Säure, weil das saure Salz in Gegenwart von Wasser nicht beständig ist.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass auch an anderen Sulfaten dieselben Erscheinungen constatirt worden sind. Einige Beobachtungen sind hier mitgetheilt:

M	(MSO_4Aq, nSO_4H_2Aq)		
	$n = 1$	$n = {}^3/_2$	$n = 2$
Na_2	— 1,87	—	— 2,35
K_2	— 1,65	—	— 2,22
Mg	— 1,08	— 1,23	—
Fe	— 0,90	—	—
Zn	— 0,88	— 1,05	—
Cu	— 0,68	— 0,81	—

Die Wärmeabsorption nimmt ab von dem Natrium zu dem Magnesium und dem Kupfer, von den leichten zu den schweren Metal[len]. Bei den letzteren bildet sich das saure Salz entweder in kleinerer [Menge] oder mit kleinerer Wärmebindung. Ueberall scheint das saure [Salz in] wässeriger Lösung partiell zersetzt zu sein, da die Wärmeabsor[ption]

steigender Säuremenge zunimmt, wo Beobachtungen vorliegen. — Entsprechende Resultate hat die Untersuchung der Salze anderer mehrbasischer Salze derselben Gruppe, z. B. der Oxalate, ergeben.

Ganz eigenthümlich und von hervorragendem Interesse sind aber die thermischen Erscheinungen, welche man bei der Neutralisation der Ueberjodsäure beobachtet. Man weiss, dass sich die Ueberjodsäure in ihren chemischen Eigenschaften wesentlich von der Ueberchlorsäure unterscheidet. Die Ueberchlorsäure tritt stets als einbasische Säure auf. Die Ueberjodsäure aber bildet wohl auch Salze, die den Perchloraten entsprechen, z. B. KJO_4, daneben jedoch noch andere, die sich von dem krystallisirten Hydrate H_5JO_6 ableiten, z. B. Ag_5JO_6 oder $Ag_2H_3JO_6$. Die Existenz dieser Salze ist von Bedeutung für die Frage nach dem chemischen Werthe des Jods (§. 331). Es ist daher wichtig, auch auf thermischem Wege in wässeriger Lösung zu prüfen, ob jene Verbindungen als wahre Salze einer mehrbasischen Säure anzusehen sind. Die calorimetrische Messung ergab nun folgende Wärmewerthe bei der Neutralisation einer verdünnten Lösung der Ueberjodsäure:

n	$(H_5JO_6Aq, n\,KOHAq)$	
1	5,15 Cal.	Erstes KOH . . . . 5,15 Cal.
2	26,59 „	Zweites KOH . . . . 21,44 „
3	29,74 „	Drittes KOH . . . . 3,15 „
5	32,04 „	Viertes und fünftes KOH je 1,15 „

An diesen Zahlen fällt zunächst in die Augen, dass das erste KOH so sehr viel weniger Wärme entwickelt (nicht den vierten Theil) als das zweite. Die an der Schwefelsäure beobachtete Erscheinung kehrt hier in erhöhtem Grade wieder; sie deutet auf eine besondere Eigenthümlichkeit in der Constitution der Ueberjodsäure. — Ferner bemerkt man, dass die Wärmeentwickelung mit steigender Menge der Base plötzlich wieder langsamer wächst, wenn zwei KOH auf ein JO_6H_5 kommen. Bei diesem Verhältniss beträgt die gesammte entwickelte Wärmemenge 26,59 Cal. oder 13,30 Cal. für je ein KOH im Mittel, d. i. annähernd so viel als für die meisten Säuren, welche beständige Salze bilden (§. 456). Danach scheint das Salz $K_2H_3JO_6$, welches im festen Zustande darstellbar ist, auch in wässeriger Lösung beständig zu sein. Die weitere relativ grosse Wärmeentwickelung bei Zusatz des dritten bis fünften KOH deutet auf partielle Bildung der basischeren Salze, welche auch im festen Zustande bekannt sind. — Die thermische Untersuchung bestärkt also die Ansicht, dass die Perjodsäure mit der Formel H_5JO_6 eine wahre mehrbasische Säure sei.

470. Man sieht aus dem Mitgetheilten, dass die thermischen Erscheinungen mancherlei Vorgänge zu erkennen und zu verfolgen gestatten, welche der directen W[illegible]hmung entzogen sind, weil sie sich in Lösungen zwischen gelösten S[illegible]llziehen. Mit denselben Hülfsmitteln hat man auch da[illegible] Prob[illegible]griff nehmen können, zu bestimmen, wie

sich zwei Säuren in eine Base theilen, mit welcher sie in wässeriger Lösung zusammengebracht werden. Die Art der Vertheilung muss sich nämlich an den beobachteten Wärmewerthen erkennen lassen, sobald die Neutralisationswärme der möglichen Salze ungleich gross ist.

Nun sind freilich für viele Säuren die Neutralisationswärmen mit einer und derselben Base nahe gleich gefunden worden: man kann daher nicht in jedem Falle die gewünschte Untersuchung anstellen. Man kann z. B. nicht erkennen, ob eine gewisse Menge Natron sich mehr mit Chlorwasserstoff oder mehr mit Salpetersäure sättigt, wenn beide Säuren gegenwärtig sind, weil die eine ebenso viel Wärme bei der Neutralisation entwickelt als die andere. Aber in einigen Fällen sind die Unterschiede der Neutralisationswärmen hinlänglich gross, um nicht nur zu erkennen, welches Salz vorzugsweise sich bildet, sondern auch zu bestimmen, wie viel von jedem der möglichen Salze entsteht. Es ist z. B. nach §. 457:

$$\left.\begin{array}{l}(NaOHAq, HFlAq) = 16{,}27 \text{ Cal.} \\ (NaOHAq, HClAq) = 13{,}74 \;\; " \\ (NaOHAq, HCyAq) = \;\; 2{,}27 \;\; "\end{array}\right| \begin{array}{l}\text{Differenz} = \;\; 2{,}43 \text{ Cal.} \\ \qquad " \qquad = 10{,}47 \;\; "\end{array}$$

Bringt man nun zu einer Lösung von Natriumcyanid eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure, so beobachtet man eine Wärmeentwickelung, die merklich mit der Differenz von 10,47 Cal. zwischen den Neutralisationswärmen des Chlorwasserstoffs und des Cyanwasserstoffs zusammenfällt. Daraus muss man schliessen, dass der Chlorwasserstoff allen Cyanwasserstoff frei macht und die Base vollständig an sich reisst. — Bringt man zu einer Lösung von Fluornatrium eine äquivalente Menge wässeriger Chlorwasserstoffsäure, so beobachtet man, dass 2,36 Cal. absorbirt werden. Dies zeigt an, dass auch hier der Chlorwasserstoff sich fast allein mit der Base sättigt und die Fluorwasserstoffsäure mit grösserer Neutralisationswärme aus der ursprünglichen Verbindung verdrängt.

Nach §. 457 haben ferner die Sulfate regelmässig grössere Neutralisationswärme als die Salze einer Reihe anderer Säuren, welche unter einander nahezu gleiche Neutralisationswärme zeigen. Alle diese Säuren kann man der Schwefelsäure in wässeriger Lösung gegenüberstellen, um aus dem beobachteten Wärmewerthe zu ersehen, ob sie dieselbe verdrängen oder nicht. Die angestellten Versuche haben eine Verdrängung überall angezeigt, aber meistens keine vollständige, sondern eine partielle Verdrängung. — Die Neutralisationswärme des Natriumsulfats ist um 4,14 Cal. (für Na_2SO_4) grösser als diejenige einer äquivalenten Menge von Natriumnitrat ($2\,NaNO_3$). Vermischt man nun eine Natriumsulfatlösung mit einer äquivalenten Menge verdünnter Salpetersäure, so beobachtet man eine beträchtliche Wärmeabsorption. Es ist nämlich:

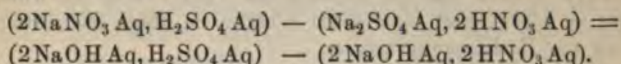
$$(Na_2SO_4Aq, 2\,NO_3HAq) = -\;3{,}50 \text{ Cal.}$$

Vermischt man umgekehrt Natriumnitratlösung mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, so beobachtet man Wärmeentwickelung:

$$(2\,NaNO_3Aq, H_2SO_4Aq) = +\;0{,}58 \text{ Cal.}$$

Die thermischen Erscheinungen verlaufen demnach so, als ob im ersten Falle der grössere Theil der Schwefelsäure, im zweiten Falle ein k

Theil der Salpetersäure aus der ursprünglichen Verbindung verdrängt würde. Wenn die Verdrängung der Schwefelsäure im ersten Falle vollständig wäre, so müsste die absorbirte Wärmemenge gleich der Differenz der Neutralisationswärmen (4,14 Cal.) sein; und wenn im zweiten Falle keine Salpetersäure verdrängt würde, so müsste man für die beobachtete Wärmeentwickelung, die nicht zu vernachlässigen ist, einen anderen Grund suchen. — Die beobachteten Wärmewerthe lassen ferner erkennen, dass in beiden Fällen in der entstehenden Lösung, welche dieselben relativen Mengen der Bestandtheile enthält, dieselbe Vertheilung der Säuren an die Base eintritt. Denn es muss unter dieser Voraussetzung nach §. 431 sein:



$$(2NaNO_3 Aq, H_2SO_4 Aq) - (Na_2SO_4 Aq, 2HNO_3 Aq) =$$
$$(2NaOH Aq, H_2SO_4 Aq) - (2NaOH Aq, 2HNO_3 Aq).$$

Diese Gleichung wird aber durch die Zahlenwerthe gut befriedigt; denn es ist die Summe auf der linken Seite:

$$+0{,}58 - (-3{,}50) = 4{,}08;$$

und die Differenz der Neutralisationswärmen auf der rechten Seite:

$$31{,}38 - 27{,}24 = 4{,}14.$$

471. Soll nun berechnet werden, wie viel jede Säure von der anderen verdrängt, so ist zu beachten, dass die beobachteten Wärmewerthe nicht allein dieser Verdrängung entspringen. A priori könnte die Einwirkung der freien Säuren auf einander und auf die gebildeten Salze, abgesehen von der Zersetzung, eine merkbare Wärmemenge erzeugen oder absorbiren, ebenso die weitere Verdünnung der gelösten Bestandtheile, welche beim Vermischen der angewandten Lösungen eintritt. Die Lösungen wurden aber in solcher Verdünnung angewendet, dass ein weiterer Wasserzusatz keine thermisch erkennbare Wirkung mehr hervorbringt. Ferner hat man durch directe Versuche festgestellt, dass die Vermischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure oder mit Natriumnitrat in wässeriger Lösung keinen beachtenswerthen Wärmewerth bedingt. Es bleibt daher ausser dem Verdrängungsvorgange selbst nur die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Sulfat zu berücksichtigen. Wenn sich also bei der Wechselwirkung von $2HNO_3$ mit Na_2SO_4 durch partielle Umsetzung $x\,2NaNO_3$ und xH_2SO_4 bilden, während $(1-x)Na_2SO_4$ neben $(1-x)\,2HNO_3$ unverändert bleiben, so ist der beobachtete Wärmewerth gleich zu setzen:

$$(Na_2SO_4 Aq, 2HNO_3 Aq) =$$
$$x[(2NaOH Aq, 2HNO_3 Aq) - (2NaOH Aq, H_2SO_4 Aq)] +$$
$$[(1-x) Na_2SO_4 Aq, xH_2SO_4 Aq].$$

Nach §. 469 kann der Wärmewerth der Einwirkung von n Moleculargewichten freier Schwefelsäure auf ein Moleculargewicht Natriumsulfat durch die Formel dargestellt werden:

$$(Na_2SO_4 Aq, n H_2SO_4 Aq) = -\frac{n}{n + 0{,}8}\, 3{,}30.$$

Es ist daher das letzte Glied in obiger Gleichung:

$$(1-x)(Na_2SO_4\,Aq,\,x\,H_2SO_4) = (1-x)\left(Na_2SO_4\,Aq,\,\frac{x}{1-x}\,H_2SO_4\,Aq\right) =$$

$$(1-x)\left(-\frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{x}{1-x}+0.8}\,3.30\right) = -\frac{x(1-x)}{0.8+0.2x}\cdot 3.30.$$

Die Differenz der Neutralisationswärmen von Schwefelsäure und Salpetersäure beträgt — 4.14 und der beobachtete Wärmewerth des untersuchten Vorganges — 3.50; setzt man diese Werthe in obige Gleichung ein, so erhält man zur Bestimmung von x:

$$-3.50 = -4.14\,x - \frac{x(1-x)}{0.8+0.2x}\cdot 3.30;$$

oder geordnet:

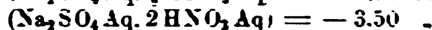
$$x^2 - 2.39\,x + 1.13 = 0;$$

woraus dann $x = 0.66$ sich ergiebt. Es werden also sehr nahe zwei Drittel der Schwefelsäure durch Salpetersäure verdrängt. — Die Einwirkung der freien Schwefelsäure auf das unzersetzte Sulfat hat in der That beträchtlichen Antheil an dem beobachteten Wärmewerthe. Denn der Verdrängungsvorgang allein würde nur 0.66 . 4.14 = 2.73 Cal. (statt 3.50) absorbiren, und der entgegengesetzte Vorgang bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumnitrat 0.34 × 4.14 = 1.34 Cal. (statt 0.58) entwickeln, ohne jene secundäre Reaction.

Die angeführten Resultate (wie auch die noch zu erwähnenden an anderen Säuren und Basen) gelten für eine solche Verdünnung, dass ca. 400 Moleculargewicht H_2O auf ein Moleculargewicht der Salze kommen, und für die Temperatur von ca. 18°. Besondere Versuche haben jedoch dargethan, dass die Vertheilung der Base an die Säuren nicht in solchem Grade von der Verdünnung und der Temperatur abhängig ist, dass deren Einfluss durch calorimetrische Messungen nachgewiesen werden könnte.

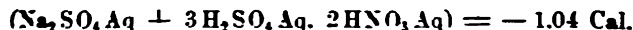
Dagegen lässt sich deutlich erkennen, dass die Vertheilung auf einem chemischen Gleichgewichte beruht, welches durch die früher besprochenen Gesetze der Massenwirkung beherrscht wird. Die Wärmeabsorption wird grösser, wenn man mit der gleichen Menge Natriumsulfat steigende Mengen Salpetersäure in Reaction treten lässt; sie wird dagegen kleiner, wenn man, bei gleichem Verhältniss zwischen Sulfat und Salpetersäure, eines der Producte der Reaction, Schwefelsäure oder Nitrat, von Anfang an zusetzt. Man findet z. B.:

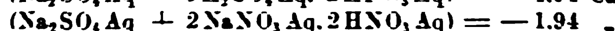

$(Na_2SO_4\,Aq, \frac{1}{2}\,HNO_3\,Aq) = -0.90$ Cal.


$(Na_2SO_4\,Aq, 2\,HNO_3\,Aq) = -3.50$ „


$(Na_2SO_4\,Aq, 6\,HNO_3\,Aq) = -4.10$ „

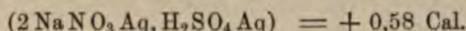
oder


$(Na_2SO_4\,Aq + 3\,H_2SO_4\,Aq, 2\,HNO_3\,Aq) = -1.04$ Cal.

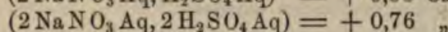

$(Na_2SO_4\,Aq + 2\,NaNO_3\,Aq, 2\,HNO_3\,Aq) = -1.94$ „

Entsprechend ändert sich auch die Wärmeentwickelung bei der entgegengesetzten Umsetzung, wenn Schwefelsäure auf Natriumnitrat ein-

wirkt, mit der relativen Menge der reagirenden Stoffe und der Reactionsproducte, z. B.:



$$(2\,NaNO_3\,Aq, H_2SO_4\,Aq) = +\,0{,}58 \text{ Cal.}$$



$$(2\,NaNO_3\,Aq, 2\,H_2SO_4\,Aq) = +\,0{,}76 \text{ „}$$

Aber nicht nur im Allgemeinen besteht solche Uebereinstimmung mit der Theorie der chemischen Massenwirkung, sondern auch an den einzelnen Versuchen kann die Uebereinstimmung numerisch nachgewiesen werden, bis an die Grenzen der Beobachtungsfehler. Behalten wir die Bezeichnung des §. 402 bei, so können P_1, P_2, Q_1, Q_2 die relativen Mengen der anfänglich vorhandenen Stoffe, ausgedrückt in Moleculargewichten oder deren Aequivalent, darstellen. P_1 möge sich auf Natriumsulfat (Na_2SO_4), P_2 auf Natriumnitrat ($2\,NaNO_3$), Q_1 auf Schwefelsäure (H_2SO_4) und Q_2 auf Salpetersäure ($2\,HNO_3$) beziehen. Die Gleichung des chemischen Gleichgewichts lautet alsdann:

$$k^2 (P_1 - x)(Q_2 - x) = (P_2 + x)(Q_1 + x),$$

worin x den Betrag der Umsetzung und k den von dem Sättigungsbestreben der beiden Säuren abhängigen Coëfficienten bedeuten. Aus dieser Gleichung kann x berechnet werden, wenn P_1, P_2, Q_1 und Q_2 gegeben sind und wenn einmal die Constante k ermittelt worden ist. Wenn danach x bekannt ist, lässt sich ferner, gestützt auf die Differenz der Neutralisationswärmen und auf die Wärmewerthe der eventuellen Nebenreactionen, der Wärmewerth des gesammten Vorganges berechnen und mit dem Ergebniss der calorimetrischen Messungen vergleichen.

Die Constante k bestimmt sich leicht aus dem schon discutirten Versuche; bei diesem war $P_1 = Q_2 = 1$ und $P_2 = Q_1 = 0$. Die Grundgleichung wird daher:

$$k^2 (1 - x)^2 = x^2, \text{ oder } k = \frac{x}{1 - x}$$

(vergl. §. 402). Nach der ausgeführten Rechnung kann aber hinlänglich genau $x = {}^2/_3$ gesetzt werden, woraus $k = 2$ folgt.

Soll nun z. B. der Wärmewerth ($Na_2SO_4\,Aq, 4\,HNO_3\,Aq$) nach obiger Gleichung berechnet werden, so ist $P_1 = 1$, $Q_2 = 2$ und $P_2 = Q_1 = 0$ zu setzen; die Gleichung für x wird dann:

$$4(1 - x)(2 - x) = x^2,$$

oder geordnet:

$$x^2 - 4x + 2{,}67 = 0.$$

Daraus ergiebt sich:

$$x = 0{,}85.$$

Es muss also jetzt 0,85 Na_2SO_4 in Nitrat umgewandelt werden, wobei $0{,}85 \times 4{,}14 = 3{,}52$ Cal. absorbirt werden. Ausserdem wirken 0,85 H_2SO_4, die frei geworden sind, auf 0,15 Na_2SO_4, die unverändert geblieben sind. Der Wärmewerth des letzteren Vorganges beträgt nach der oben entwickelten Formel:

$$-\frac{x(1 - x)}{0{,}8 + 0{,}2\,x} \cdot 3{,}30 = -\frac{0{,}85\,.\,0{,}15}{0{,}8 + 0{,}2\,.\,0{,}85} \cdot 3{,}30 = -\,0{,}43 \text{ Cal.}$$

Im Ganzen muss daher nach der Theorie

$$(Na_2SO_4Aq, 4HNO_3Aq) = -3{,}52 - 0{,}43 = -3{,}95 \text{ Cal.}$$

sein, wogegen 4,05 Cal. gefunden wurden.

Auf demselben Wege sind für verschiedene Verhältnisse der reagirenden Stoffe im Anfangszustande der Betrag der Umsetzung x nach eingetretenem chemischem Gleichgewicht und der daraus abzuleitende Wärmewerth der Umsetzung (W. ber.) berechnet worden, um letzteren in folgender Tabelle mit dem beobachteten Wärmewerthe (W. beob.) vergleichen zu können.

Anfangszustand				Betrag	Wärmewerth	
				der Umsetzung		
Na_2SO_4 P_1	$2HNO_3$ Q_2	$2NaNO_3$ P_2	H_2SO_4 Q_1	x	W. ber.	W. beob.
1	0,125	—	—	0,12	— 0,92 Cal.	— 0,90 Cal.
1	0,25	—	—	0,23	— 1,66 „	— 1,62 „
1	0,5	—	—	0,42	— 2,66 „	— 2,58 „
1	1	—	—	0,67	— 3,55 „	— 3,50 „
1	2	—	—	0,85	— 3,95 „	— 4,05 „
1	3	—	—	0,90	— 4,04 „	— 4,10 „
1	2	—	1	0,74	— 1,96 „	— 1,96 „
1	2	—	2	0,67	— 1,42 „	— 1,33 „
1	2	—	3	0,61	— 1,10 „	— 1,04 „
1	0,5	1	—	0,33	— 2,24 „	— 2,18 „
1	1	1	—	0,54	— 3,14 „	— 3,04 „
1	2	1	—	0,74	— 3,73 „	— 3,87 „
—	—	1	1	0,33	+ 0,60 „	+ 0,58 „
—	—	1	2	0,46	+ 0,70 „	+ 0,76 „

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Wärmewerthen ist so gut als man erwarten darf. Die Differenzen betragen im Mittel ca. 0,06 Cal., und weiter reicht die Genauigkeit der calorimetrischen Messungen nicht. Die Annahme, dass die beobachteten Wärmewerthe durch eine nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung vor sich gehende partielle Verdrängung einer Säure durch die andere und durch die entsprechenden Nebenreactionen hervorgebracht werde, bestätigt sich in allen ihren Consequenzen.

Es muss aber wiederholt betont werden, dass unmittelbar aus den beobachteten Wärmewerthen niemals zu ersehen ist, welchen Vorgängen dieselben entspringen. Wenn diese Vorgänge der directen Wahrnehmung entzogen sind, wie z. B. in Lösungen, so ist man immer auf Hypothesen angewiesen, welche sich aus den chemischen Eigenschaften und nach

Analogien ableiten lassen. Die einzige Gewähr für die Richtigkeit der Erklärung ist die nachgewiesene Uebereinstimmung, dem Sinn und der Grösse nach, zwischen den beobachteten und den hypothetisch berechneten Wärmewerthen. Diese Uebereinstimmung schliesst jedoch nicht aus, dass vom chemischen Standpunkte aus noch andere Erklärungen möglich sind. Jede Annahme aber, die bestimmte thermische Erscheinungen vorhersehen lässt, kann auf calorimetrischem Wege bestätigt oder auch ausgeschlossen werden. Man hat zuweilen, aus Gründen, die noch zu erörtern sein werden (§. 502), die Ursache der partiellen Umsetzung zwischen Natriumsulfat und Salpetersäure nicht in dem verschiedenen Sättigungsvermögen der concurrirenden Säuren, sondern in der Möglichkeit der Bildung des sauren Sulfats gesucht. Es sollte nach dieser Auffassung die Schwefelsäure auf Kosten des Nitrats saures Sulfat bilden können, aber kein neutrales; dagegen sollte das neutrale Sulfat durch Salpetersäure zersetzt werden, das saure aber nicht. Die Einwirkung der Schwefelsäure würde alsdann immer nur so weit gehen, dass alles zersetzte Nitrat in saures Sulfat umgewandelt werden könnte; und durch die Einwirkung der Salpetersäure würden äquivalente Mengen Schwefelsäure ausgetrieben werden, bis alles unzersetzte Sulfat mit der verdrängten Schwefelsäure zu saurem Sulfat verbunden wäre. — In dem dritten der in obiger Tabelle aufgeführten Versuche müsste z. B. die Hälfte des Natriumsulfats zersetzt werden, da ein Na_2SO_4 mit einem HNO_3 sich gerade in $NaHSO_4$ und $NaNO_3$ umsetzen kann. Der Wärmewerth dieses Vorganges müsste aber nach der mehrfach benutzten Gleichung sein:

$$-4{,}14 \,.\, 0{,}5 - \frac{0{,}5 \,.\, 0{,}5}{0{,}8 + 0{,}2 \,.\, 0{,}5} \cdot 3{,}30 = 3{,}00 \text{ Cal.},$$

während die calorimetrische Messung — 2,58 Cal. ergeben hat. Die Differenz von 3,00 — 2,58 = 0,42 Cal. übersteigt erheblich die Grenzen der Beobachtungsfehler, welche bei den mit besonderer Sorgfalt unter möglichst günstigen Umständen angestellten Versuchen kaum mehr als ca. 0,1 Cal. betragen können. — In dem letzten der angeführten Versuche kommt auf ein $NaNO_3$ ein H_2SO_4, welches gerade ausreichen würde, um alle Salpetersäure zu verdrängen und saures Sulfat zu bilden. Wenn dies aber der Fall wäre, so müsste man den Wärmewerth der Reaction = 2,32 Cal. finden, während der Versuch nur 0,76 Cal. ergab. Nach dem gefundenen Wärmewerthe ist kaum die Hälfte des Nitrats wirklich zersetzt. — Die thermischen Erscheinungen genügen also der fraglichen Auffassung nicht. Wenn die Bildung des sauren Sulfats überhaupt in Betracht kommt, so müssen doch jedenfalls nebenbei noch andere Umstände auf die Vertheilung der Säuren Einfluss haben (§. 502).

472. Mit derselben Ausführlichkeit, wie die Einwirkung der Salpetersäure auf Natriumsulfat, ist auch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure untersucht worden, mit völlig analogen Resultaten. Für eine grössere Anzahl anderer Säuren hat man die Versuche nur soweit geführt, als nöthig war, um den Betrag der Umsetzung bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen der reagirenden Bestandtheile bestimmen zu können. Nach dieser Bestimmung kann die Constante k berechnet werden, welche nach §. 402 ein Maass abgiebt für das Verhältniss des Sättigungs-

bestrebens (der Avidität) der beiden concurrirenden Säuren. Wenn nämlich äquivalente Mengen von Salz und Säure auf einander einwirken, so ist $k = x/(1 - x)$; d. h. k giebt an, wieviel mal mehr die eine Säure von der Base an sich reisst, als die andere festhält. Für die Einwirkung von Salpetersäure auf Natriumsulfat ergab sich oben $k = 2$; daher ist das Sättigungsbestreben der Salpetersäure doppelt so gross als dasjenige der Schwefelsäure (in verdünnter Lösung dem Natrium gegenüber). Die folgende Zusammenstellung giebt nun für eine Anzahl von Säuren an: 1. die Wärmewerthe für die untersuchten Reactionen (Einwirkung der betreffenden Säure auf Natriumsulfat, oder der Schwefelsäure auf das Natriumsalz jener Säure); 2. die Differenz der Neutralisationswärmen von Schwefelsäure und der betreffenden anderen Säure; 3. den Betrag der Umsetzung x, aus den beobachteten Wärmewerthen in der dargelegten Weise berechnet; 4. das Aviditätsverhältniss der betreffenden Säure gegen Schwefelsäure k.

Schwefelsäure gegen	R	Beobachtete Wärmewerthe		Differenz der Neutralisationswärmen	Betrag der Umsetzung x	Aviditätsverhältniss k
		(Na_2SO_4Aq, H_2RAq)	(Na_2RAq, H_2SO_4Aq)			
Salpetersäure	$(NO_3)_2$	— 3,50	+ 0,58	— 4,14	0,66	2
Chlorwasserstoffsäure .	Cl_2	— 3,36	+ 0,49	— 3,90	0,66	2
Bromwasserstoffsäure .	Br_2	— 3,28	+ 0,55	— 3,88	0,64	1,8
Jodwasserstoffsäure .	J_2	— 3,14	—	— 4,03	0,62	1,6
Selensäure	(SeO_4)	—	—	— 0,99	—	0,9[illegible] [1]
Trichloressigsäure . .	$(C_2Cl_3O_2)_2$	— 2,39	—	— 3,54	0,41	0,7[illegible]
Oxalsäure	(C_2O_4)	— 1,89	+ 0,97	— 3,10	0,33	0,49
Monochloressigsäure .	$(C_2H_2ClO_2)_2$	— 0,91	—	— 2,82	0,15	0,3[illegible]
Fluorwasserstoffsäure .	Fl_2	—	—	+ 1,16	—	0,1[illegible]
Essigsäure	$(C_2H_3O_2)_2$	— 0,30	+ 4,53	— 4,58	0,06	0,0[illegible]
Cyanwasserstoffsäure .	Cy_2	0	—	— 25,84	0	0

[1]) Das Aviditätsverhältniss der Selensäure und Fluorwasserstoffsäure ist indirect bestimmt, aus Versuchen mit Natriumchlorid statt Natriumsulfat.

Die beobachteten Wärmewerthe müssten gleich der Differenz der Neutralisationswärmen sein, wenn eine Säure durch die andere vollständig verdrängt würde, oder gleich Null, wenn gar keine Einwirkung stattfände. Dieselben liegen aber für alle untersuchten Säuren zwischen jenen Grenzen, die Cyanwasserstoffsäure ausgenommen. Alle anderen Säuren zersetzen demnach eine gewisse Menge Natriumsulfat. Nach dem Betrage der Zersetzung x, resp. nach dem daraus berechneten Aviditätsverhältnisse k sind die Säuren geordnet. Das Verhältniss k giebt in jedem Falle an, wieviel mal die betreffende Säure stärker erscheint als die Schwefelsäure unter den Umständen des Versuchs. Denkt man sich das Sättigungs-

bestreben der Schwefelsäure unter den gegebenen Umständen gleich 1 gesetzt, so bietet *k* unmittelbar ein Maass für die Avidität der übrigen Säuren. Die Säuren zeigen demnach abnehmende Stärke in der Reihenfolge, nach welcher sie in der Tabelle geordnet sind. Salpetersäure und Chlorwasserstoff sind die stärksten, Cyanwasserstoff die schwächste Säure. Die Reihenfolge stimmt im Allgemeinen überein mit dem, was man sonst über die relative Stärke der betreffenden Säuren annimmt. Die angeführten numerischen Werthe des Aviditätsverhältnisses sind bereits in §. 405, controlirt und ergänzt durch Versuche anderer Art, besprochen worden. Hier mag nur noch darauf hingewiesen sein, dass in vielen Fällen das Aviditätsverhältniss sich auffallend unabhängig von der Grösse der Neutralisationswärme zeigt. Zwar hat die Cyanwasserstoffsäure mit kleinster Neutralisationswärme gleichzeitig die kleinste Avidität, aber nur wenig grösser ist die Avidität des Fluorwasserstoffs mit grösster Neutralisationswärme. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff haben nahe gleiche Neutralisationswärmen, aber die Avidität derselben nimmt mit steigendem Moleculargewichte deutlich ab. Die Neutralisationswärme der Monochloressigsäure ist grösser als diejenige der Trichloressigsäure und der Essigsäure. Die Avidität ist aber grösser bei der Trichloressigsäure als bei der Essigsäure und als bei der Monochloressigsäure. Alle untersuchten Säuren, mit Ausnahme des Fluorwasserstoffs, haben kleinere Neutralisationswärme als die Schwefelsäure; aber trotzdem scheinen Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff beträchtlich grössere Avidität zu haben als die ihnen entgegengestellte Schwefelsäure.

473. Noch muss hervorgehoben werden, dass durch die besprochenen Versuche das relative Sättigungsbestreben der Säuren nur gegen Natron gemessen wird. Die erhaltenen Resultate dürfen auf das Verhalten derselben Säuren gegen andere Basen nicht ohne Weiteres ausgedehnt werden. Man weiss schon nach rein chemischen Thatsachen, dass je nach der Natur der zu neutralisirenden Basen bald die eine, bald die andere von zwei Säuren stärker erscheint. Die thermischen Erscheinungen bestätigen, in einzelnen Fällen wenigstens, dass das Aviditätsverhältniss mit der Natur der Basen wechseln kann.

Ein auffallendes Beispiel bietet die Cyanwasserstoffsäure im Verhältniss zur Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe erscheint nach obigen Bestimmungen ausserordentlich schwach; es wurde auch schon erwähnt, dass sich auf Zusatz einer äquivalenten Menge Chlorwasserstoff zu Natriumcyanid eine Wärmemenge entwickelt, welche die vollständige Verdrängung des Cyanwasserstoffs anzeigt (§. 470). Bringt man nun aber Chlorwasserstoff mit einer Lösung von Quecksilbercyanid zusammen, so ist die thermische Wirkung Null; dagegen werden 10,6 Cal. frei, wenn umgekehrt Cyanwasserstoff auf eine äquivalente Menge Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung einwirkt. Diese Wärmemenge ist gleich der Differenz der Neutralisationswärmen von Quecksilbercyanid und Quecksilberchlorid; die Beobachtungen zeigen also eine vollständige Verdrängung des Chlorwasserstoffs durch den Cyanwasserstoff aus dem Quecksilbersalze an. Dem Quecksilber gegenüber ist die Cyanwasserstoffsäure mit beträchtlich grösserer Avidität begabt als die Chlorwasserstoffsäure, während gegen Natrium die Chlorwasserstoffsäure bedeutend stärker erscheint.

Auf ungleiches Aviditätsverhältniss derselben Säuren verschiedenen Basen gegenüber scheinen auch Versuche hinzuweisen, bei welchen Chlorwasserstoff auf die Sulfate verschiedener Metalle einwirkte. Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

M	$(MSO_4Aq, 2HClAq)$	(MCl_2Aq, H_2SO_4Aq)	x	k
Na_2	− 3,36	+ 0,49	0,66	2,0
K_2	− 3,19	+ 0,62	0,64	1,9
Mg	− 2,59	+ 0,93	0,59	1,4
Fe	− 2,49	+ 1,10	0,57	1,3
Zn	− 2,46	+ 1,12	0,57	1,3
Cu	− 2,29	+ 1,25	0,55	1,2

Da die Differenz der Neutralisationswärmen zwischen Schwefelsäure und Chlorwasserstoff für alle in Betracht kommenden Basen nahe gleich ist, so erkennt man an den beobachteten Wärmewerthen unmittelbar, dass die untersuchten Sulfate, so wie sie in der Tabelle geordnet sind, in abnehmendem Maasse durch Chlorwasserstoff zersetzt werden. Die genauere Berechnung, mit Rücksicht auf die Nebenreactionen zwischen der freien Schwefelsäure und dem unzersetzten Sulfate, bestätigt, dass der Betrag der Zersetzung x und das Aviditätsverhältniss k vom Natrium bis zum Kupfer kleiner werden. Die Schwefelsäure erscheint sonach im Verhältniss zur Chlorwasserstoffsäure als zunehmend stärkere Säure, wenn man dieselbe der Reihe nach um die Sättigung durch Natrium, Kalium, Magnesium, Eisen, Zink oder Kupfer concurriren lässt.

Es ist jedoch zu beachten, dass dieselben Erscheinungen noch eine andere Deutung zulassen. Wenn nämlich die Annahme richtig ist, durch welche die betreffenden thermischen Erscheinungen erklärt wurden (§. 469), so bildet sich aus freier Schwefelsäure und neutralen Sulfaten in wässeriger Lösung eine gewisse Menge der sauren Sulfate. Hierdurch wird aber die Menge der freien Schwefelsäure kleiner, als sie bei Berechnung des Aviditätsverhältnisses angenommen wird, und die Avidität der Schwefelsäure muss in Folge dessen zu klein erscheinen, abgesehen davon, dass das saure Sulfat in das chemische Gleichgewicht störend eingreifen kann. Nun hat sich ferner gezeigt (§. 469), dass bei der Reaction freier Schwefelsäure auf die Sulfate verschiedener Metalle ungleiche Wärmemengen verschluckt werden, und zwar abnehmende Wärmemengen in der Reihenfolge, in welcher die Metalle in obiger Tabelle geordnet sind. Darf man daraus schliessen, dass sich abnehmende Mengen des sauren Sulfates bilden, so ist zugleich die scheinbare Abnahme der Avidität der Schwefelsäure erklärt; es kommen wachsende Mengen derselben frei zur Wirkung. Dem Kupfer gegenüber erscheint die Avidität des Chlorwasserstoffs nur noch 1,2 mal grösser als diejenige der Schwefelsäure; die Anzeichen der Bildung gewisser Mengen des sauren Sulfates sind aber auch hier noch nicht verschwunden. Wahrscheinlich wäre daher die Avidität der Schwefelsäure, wenn kein saures Salz entstände, nahezu so gross oder grösser als

diejenige der Chlorwasserstoffsäure und vielleicht den verschiedenen Basen gegenüber gleich gross.

474. Die Bestimmung der Avidität mehrbasischer Säuren durch Verdrängungsversuche, wie die beschriebenen, wird somit durch die Möglichkeit der Bildung saurer Salze unsicher gemacht; sie stösst ausserdem noch auf eine andere Schwierigkeit. Wir haben gesehen, dass die Neutralisationswärme der einzelnen Aequivalente mehrbasischer Säuren ungleich gross sein kann, und es ist von vornherein nicht ausgeschlossen, dass auch die Avidität derselben verschieden sei. Diese Verschiedenheit konnte in der That an der Orthophosphorsäure thermisch nachgewiesen werden. Die Neutralisationswärme der Orthophosphorsäure beträgt nach §. 468 für das erste Aequivalent 14,83, für das zweite 12,25 und für das dritte 6,95 Cal. Wegen dieser bedeutenden Unterschiede muss sich die Verdrängung der einzelnen Aequivalente durch andere Säuren thermisch erkennen lassen. Da z. B. die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure 13,74, diejenige der Essigsäure 13,40 Cal. beträgt, so muss die vollständige Entziehung des letzten Aequivalents der Base aus dem normalen Phosphat durch eine dieser Säuren 6,79, resp. 6,45 Cal., die Entziehung des zweiten 1,49, resp. 1,15 Cal. entwickeln; die Entziehung des ersten Aequivalents aber muss 1,09, resp. 1,43 Cal. absorbiren.

Lässt man nun wechselnde Mengen der genannten Säuren auf das normale Natriumphosphat einwirken, so findet man folgende Wärmewerthe:

$(Na_3PO_4Aq, 1HClAq)$	= 6,1 Cal.	Differ. der Neutralisationswärmen für das erste Aequivalent 6,8 Cal.
$(Na_3PO_4Aq, 3HClAq)$	= 7,0 „	
$(Na_3PO_4Aq, 6HClAq)$	= 6,6 „	
$(Na_3PO_4Aq, 1C_2H_3O_2Aq)$	= 5,5 Cal.	Differ. der Neutralisationswärmen für das erste Aequivalent 6,4 Cal.
$(Na_3PO_4Aq, 3C_2H_3O_2Aq)$	= 6,7 „	
$(Na_3PO_4Aq, 6C_2H_3O_2Aq)$	= 6,7 „	

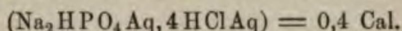
Daraus geht hervor, dass ein Aequivalent der Base durch ein Aequivalent der beiden Säuren dem Phosphate vollständig entzogen wird. Die beobachteten Wärmewerthe erreichen nahezu die Differenz der Neutralisationswärmen, und überschreiten dieselbe, wenn mehr als ein Aequivalent der Säuren gegenwärtig ist. Der Ueberschuss der zugesetzten Säuren greift demnach auch das zweite Aequivalent der Base an. Man erkennt dies deutlicher, wenn die Säuren auf das erste saure Salz der Phosphorsäure, Na_2HPO_4, einwirken:

$(Na_2HPO_4Aq, HClAq)$	= 1,2 Cal.	Differenz der Neutralisationswärmen für das zweite Aequivalent	= 1,5 Cal.
$(Na_2HPO_4Aq, C_2H_3O_2Aq)$	= 0,9 „		= 1,1 „

Die hier bei Zusatz von einem Aequivalent der Säuren beobachteten Wärmewerthe kommen wieder den entsprechenden Differenzen der Neutralisationswärmen nahe; der grösste Theil des zweiten Aequivalentes der Base wird also auch dem Phosphate sowohl durch Chlorwasserstoff als auch durch Essigsäure entzogen.

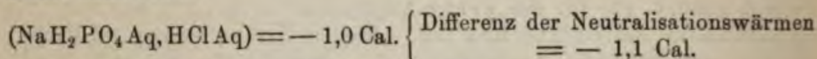
Bis hierher verhalten sich die beiden Säuren den Phosphaten gegenüber wesentlich gleich; auf das zweite saure Salz, NaH_2PO_4, wirken

dieselben jedoch verschieden. Wenn nämlich Chlorwasserstoff im Ueberschuss auf das erste saure Salz, oder in äquivalenter Menge auf das zweite saure Salz, NaH_2PO_4, reagirt, so zeigt sich, dass durch diese Säure auch das erste Aequivalent Natron der Phosphorsäure fast vollständig entzogen werden kann. Der beobachtete Wärmewerth ist im ersten Falle kleiner als für ein Aequivalent der Säure, weil die Entziehung des ersten Aequivalentes der Base unter Wärmeabsorption vor sich geht:



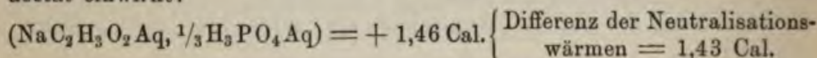
$$(Na_2HPO_4Aq, 4\,HClAq) = 0{,}4 \text{ Cal.}$$

Die Reaction von einem Aequivalent Chlorwasserstoff auf das zweite saure Salz zeigt diese Wärmeabsorption, welche die Zersetzung begleiten muss, unmittelbar:



$$(NaH_2PO_4Aq, HClAq) = -1{,}0 \text{ Cal.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Differenz der Neutralisationswärmen} \\ = -1{,}1 \text{ Cal.} \end{array} \right.$$

Bei Zusatz der schwächeren Essigsäure zu dem zweiten sauren Phosphate ist dagegen kein thermisches Zeichen einer Einwirkung zu beobachten; der Wärmewerth ist gleich Null. Wohl aber wird Wärme entwickelt, wenn umgekehrt ein Aequivalent Phosphorsäure auf Natriumacetat einwirkt:



$$(NaC_2H_3O_2Aq, {}^1/_3H_3PO_4Aq) = +1{,}46 \text{ Cal.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Differenz der Neutralisations-} \\ \text{wärmen} = 1{,}43 \text{ Cal.} \end{array} \right.$$

Die Vergleichung mit der Differenz der Neutralisationswärmen zeigt eine vollständige Umsetzung an, und zwar in entgegengesetztem Sinne als mit Chlorwasserstoffsäure. Die Essigsäure wird durch Phosphorsäure ausgetrieben, wenn sich das zweite saure Phosphat, NaH_2PO_4, bilden kann. Die Phosphorsäure steht demnach mit ihrem ersten Aequivalent, dessen Neutralisationswärme am grössten ist, der Avidität nach zwischen Essigsäure und Chlorwasserstoff; mit den zwei übrigen Aequivalenten ist dieselbe schwächer als jene beiden Säuren. Um die Avidität der einzelnen Aequivalente numerisch genauer zu bestimmen, reichen die vorliegenden Beobachtungen nicht aus; aber zweifellos geht daraus hervor, dass die Avidität der einzelnen Aequivalente der Orthophosphorsäure nicht gleich gross ist.

Die vorangehenden Paragraphen geben ein Bild von den ausgedehnten Untersuchungen, welche man nach mancherlei Richtung über die Vorgänge in wässeriger Lösung hat anstellen können, gestützt auf die thermischen Erscheinungen, welche jene Vorgänge begleiten. Die untersuchten Vorgänge, die Bildung und Zersetzung von Salzen, vollziehen sich in analoger Weise an zahlreichen analogen Verbindungen verschiedener Elemente, und die Wärmewerthe derselben lassen sich direct einfach und genau messen. Diese günstigen Umstände haben die Thermochemie zu wichtigen und umfassenden Resultaten geführt, weiter als man in anderen Fragen bisher gelangt ist.

475. Wir wenden uns nun zu der Bildungswärme chemischer Verbindungen (§. 438). Es soll dargelegt werden, welche Beziehungen derselben zur Natur der verbundenen Elemente und zu den sonstigen Eigenschaften der Verbindungen man bisher hat auffinden können. Die

Wärmewerthe verschiedenartiger Reactionen, welche für die theoretische Chemie von Interesse sind, werden dabei gelegentlich zur Sprache kommen, wo von der Bildungswärme der betheiligten Stoffe die Rede ist.

Um aber die Bildungswärme wohl zu definiren, muss beachtet werden, dass manche Verbindungen, wie auch manche Elemente, in mehreren allotropen Zuständen mit im Allgemeinen ungleich grossem Energieinhalte existiren können. Je nach dem Zustande der Elemente, von welchem man ausgeht, und je nach dem Zustande, in welchem man sich die betrachtete Verbindung denkt, kann die Bildungswärme verschieden sein. Um die Bedeutung dieses Umstandes beurtheilen zu lassen, müssen einige Bemerkungen über den Wärmewerth der Umwandlung allotroper Modificationen hier vorausgeschickt werden.

Die Umwandlungswärme allotroper Modificationen kann selten direct gemessen werden. Man erhält dieselbe gewöhnlich als Differenz grosser Zahlen (§. 436); die Resultate sind daher meist nicht sehr genau. Man kann aber doch an Beispielen mehrfach zeigen, dass während solcher Umwandlungen Wärme, zuweilen selbst in verhältnissmässig grosser Menge, entwickelt oder absorbirt wird. Aus der Verbrennungswärme der verschiedenen Modificationen einiger Elemente berechnen sich z. B. die folgenden Wärmewerthe der Umwandlung pro Atomgewicht:

Monokliner in rhombischen Schwefel	+ 0,6 Cal.
Holzkohle in Diamant.	+ 3,0 „
Amorphes Silicium in krystallinisches	+ 8 „
Gelber krystallinischer Phosphor in rothen . .	+ 19 „

Der grosse Unterschied des Energieinhaltes der Modificationen des Phosphors entspricht dem grossen Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften. — Die Umwandlung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff entwickelt gleichfalls eine sehr beträchtliche Wärmemenge, gegen 70 Cal.

Von Verbindungen sei angeführt der Wärmewerth der Umwandlung (pro Moleculargewicht):

von Aragonit in Kalkspath . . . . + 1,3 Cal.
(bestimmt durch Auflösen in verdünnter Salzsäure);
von gelbem Quecksilberjodid in rothes . . . . . + 3,0 Cal.
(bestimmt durch Auflösen in Jodkaliumlösung);
von prismatischem Antimontrioxyd in octaëdrisches + 1,2 Cal.
(bestimmt durch Auflösen in Fluorwasserstoff).

Die Umwandlungswärme allotroper Zustände macht sich manchmal in eigenthümlicher Weise bemerklich, wenn man die Entstehung von Niederschlägen calorimetrisch verfolgt. Wenn z. B. Chlorstrontium durch Natriumcarbonat gefällt wird, so sieht man an der Bewegung des Thermometers, dass der ganze Vorgang noch nicht beendigt ist, nachdem der Niederschlag sich gebildet hat. Es tritt vielmehr nach 2 bis 3 Minuten von Neuem eine kleine Wärmeentwickelung hervor, während der amorphe Niederschlag krystallinisch wird. — Aehnliche Beobachtungen hat man an anderen Carbonaten gemacht, aber auch an Niederschlägen, die nicht deutlich krystallinisch werden. Wenn z. B. Silbernitrat in Jodkaliumlösung gegossen wird, so zeigt sich im ersten Augenblicke eine

Wärmeentwickelung im Betrage von etwa 21 Cal., die aber nach Verlauf einiger Zeit bis auf circa 27 Cal. wächst. Die nachträglich entwickelte Wärme wird durch die Umwandlung des anfänglich entstandenen Niederschlages in eine compactere Modification hervorgebracht.

Der Einfluss der verschiedenen möglichen Modificationen mancher Stoffe auf die Wärmewerthe der Reactionen, an welchen diese Stoffe betheiligt sind, darf nach den mitgetheilten Beobachtungen nicht vernachlässigt werden. Die letzterwähnten Beispiele zeigen namentlich, wie nothwendig es ist, jeden Wärmewerth auf wohl definirte Zustände der betheiligten Stoffe zu beziehen, und dafür Sorge zu tragen, dass diese Zustände am Anfang und Ende der thermisch untersuchten Reaction wirklich und sicher bestehen.

476. Die Bildungswärme würde ein Maass für die bei der Entstehung einer Verbindung aus den Elementen von der chemischen Verwandtschaft geleisteten Arbeit sein, wenn man voraussetzen dürfte, dass dabei keine andere Kräfte Arbeit geleistet hätten oder zu überwinden gewesen wären. Es ist aber klar, dass diese Voraussetzung im Allgemeinen nicht zutrifft. Wir sehen die meisten chemischen Vorgänge von Aenderungen des Aggregatzustandes, der Dichte und anderer physikalischer Eigenschaften begleitet, von welchen wir wissen, dass sie nicht ohne Zufuhr oder Verlust von Energie stattfinden können. Nicht nur die Atome, sondern auch die Molecüle ändern ihre gegenseitigen Beziehungen, und die Bildungswärme giebt die Energiemenge an, welche der gesammten Aenderung entstammt. Um den Einfluss nebensächlicher Veränderungen fern zu halten, steht nur der eine Weg offen, die beobachteten Bildungswärmen so zu corrigiren, dass dieselben für möglichst gleichartige Zustände der Elemente und der Verbindungen gilt. Nach den früher erörterten Principien (§. 437) kann diese Correction immer ausgeführt werden, wenn die nöthigen calorimetrischen Messungen über die betreffenden Zustandsänderungen vorliegen. Aber gar häufig fehlen solche Messungen oder sind nicht ausführbar; man muss dann sich mit der Bildungswärme begnügen, welche den Wärmewerth begleitender molecularer Vorgänge einschliesst.

Wo flüssige oder feste Stoffe betheiligt sind, muss ohnehin stets eine Unsicherheit über die Bedeutung der Bildungswärme bestehen bleiben. Man kann sich in diesem Falle den Bildungsvorgang aus drei Theilen zusammengesetzt denken: Trennung der Molecüle der Elemente, Bildung der Molecüle der Verbindung und Aneinanderlagerung dieser Molecüle. Die Wärmewerthe des ersten und letzten Theils, die von der Arbeit der Molecularkräfte herrühren, werden sich aber im Allgemeinen nicht aufheben. Wir wissen nach der Verschiedenheit der Schmelz- und Verdampfungswärmen, dass die Aggregation der Molecüle verschiedener Stoffe sehr ungleiche Energiedifferenzen bedingen kann, und die Existenz physikalisch verschiedener Modificationen beweist, dass selbst gleichartige Molecüle in verschiedener Art unter ungleichem Energieverlust sich an einander lagern können.

Im Gaszustande allein wird die Arbeit der Molecularkräfte unmerklich. Dafür kommt freilich öfter in Folge der bedeutenden Volumänderungen mechanische Energie ins Spiel; dieselbe kann aber stets

eliminirt werden, indem man die Bildungswärme für constantes Volum berechnet (§. 425). Dieser corrigirte Wärmewerth der Bildung gasförmiger Verbindungen aus ihren gasförmigen Elementen bei constantem Volum kommt zweifellos der Energiedifferenz des chemischen Vorganges selbst am nächsten. Doch auch darin sind möglicherweise noch geringe Beträge von Energie aus anderer Quelle enthalten, wie zu erkennen ist, wenn man die Aenderung der Bildungswärmen mit der Temperatur untersucht.

Die Bildungswärme einer Verbindung ist nach §. 430 dann von der Temperatur unabhängig, wenn die Wärmecapacität der Verbindung gleich ist der Summe der Wärmecapacitäten der Elemente. Diese Bedingung ist niemals erfüllt, wenn nicht sämmtliche betheiligten Stoffe sich in demselben Aggregatzustande befinden. Näherungsweise kann dagegen die Wärmecapacität fester und gasförmiger Verbindungen gleich der Summe der Wärmecapacitäten ihrer Elemente im gleichen Aggregatzustande sein. Im festen Zustande ist die Annäherung gross genug, um die Bildungswärme fester Verbindungen aus festen Bestandtheilen als unabhängig von der Temperatur ansehen zu dürfen (§. 442). Im gasförmigen Zustande jedoch, wo die Bedeutung der Bildungswärme sich präciser feststellen lässt, muss darauf Rücksicht genommen werden, dass jene Gleichheit nicht genau und nicht überall besteht (§. 444).

Bezeichnen nach §. 430 Q_1 und Q_2 die Wärmewerthe einer Reaction bei den Temperaturen t_1 und t_2, und W_1 und W_2 die Wärmecapacitäten des Systems vor und nach der Reaction, so ist:

$$Q_2 = Q_1 - (W_2 - W_1)(t_2 - t_1).$$

Um diese Gleichung z. B. auf die Bildung des Ammoniaks ($N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$) anzuwenden, hat man (§. 444) die mittlere Molecularwärme zwischen 0 und circa 200° bei constantem Volum für $N_2 = 4{,}83$, für $H_2 = 4{,}82$, für $NH_3 = 7{,}04$ kleine Calorien. Es ist also:

$$\begin{array}{lcr} W_1 = 4{,}83 + 3 \times 4{,}82 & = & 19{,}29 \text{ cal.} \\ W_2 = 2 \times 7{,}04 & = & 14{,}08 \text{ „} \\ \hline W_2 - W_1 & = & -\ 5{,}21 \text{ cal.} \end{array}$$

oder $-0{,}0052$ Cal. Es ist demnach $Q_2 = Q_1 + 0{,}0052\,(t_2 - t_1)$; für eine Temperaturerhöhung von 200° muss also die Bildungswärme des Ammoniaks um $0{,}0052 \times 200 = 1{,}04$ Cal. zunehmen. Nun hat man bei circa 20° unter constantem Drucke $(N_2, 3\,H_2) = 23{,}78$ Cal. Die Bildung ist von einer Contraction um das Volum zweier Moleculargewichte begleitet, weshalb in jenem Wärmewerthe $2 \times 0{,}58 = 1{,}16$ Cal., welche durch die Arbeit des äusseren Druckes (bei 20°) erzeugt wurden (§. 425), enthalten sind. Bei constantem Volum würde die Bildungswärme des Ammoniaks: $(N_2, 3\,H_2) = 23{,}78 - 1{,}16 = 22{,}62$ bei 20° und $22{,}62 + 1{,}04 = 23{,}66$ Cal. bei 220° betragen.

Anders als Ammoniak verhält sich z. B. das Stickstoffoxydulgas. Die Molecularwärme desselben ist, namentlich in höherer Temperatur, grösser als die Wärmecapacität der Bestandtheile, seine Bildungswärme muss deshalb mit steigender Temperatur abnehmen. Legt man die mittlere Molecularwärme zwischen 0 und 200° zu Grunde (§. 444), so ergiebt sich für das System im Anfangszustande ($2\,N_2 + O_2$):

$$W_1 = 2 \times 4{,}83 + 4{,}95 = \quad 14{,}61 \text{ cal.}$$

und im Endzustande ($2\,N_2O$):

$$W_2 = 2 \times 7{,}90 \quad = \quad 15{,}80 \text{ „}$$

also: $W_2 - W_1 \quad = + \; 1{,}19$ cal.

Die Bildungswärme des Stickoxyduls muss daher bei einer Temperaturerhöhung von 200^0 um $0{,}00119 \times 200 = 0{,}238$ Cal. kleiner werden. Diese Bildungswärme ($2\,N_2, O_2$) ist negativ; sie beträgt:

	bei 20^0 unter constantem Druck . .	— 34,94 Cal.
oder	„ 20^0 bei constantem Volum . . .	— 35,52 „
und folglich	„ 220^0 „ „ „ . . .	— 35,76 „

Bei den meisten zusammengesetzten Gasen wächst die Wärmecapacität mit steigender Temperatur, während die Wärmecapacität der gasförmigen Elemente constant ist. In höherer Temperatur werden sich daher voraussichtlich die gasförmigen Verbindungen alle wie das Stickoxydul verhalten; ihre Wärmecapacität wird grösser sein als diejenige ihrer Bestandtheile, und ihre Bildungswärme wird mit steigender Temperatur abnehmen.

Die Veränderlichkeit der Bildungswärme gasförmiger Verbindungen, welche sich aus der verschiedenen Wärmecapacität der Verbindungen und ihrer Elemente ergiebt, könnte nun durch zweierlei Ursachen erklärt werden, je nach der Bedeutung der Wärmecapacität im Gaszustande. Dürfte man annehmen, dass die einem Gase beim Erwärmen zugeführte Energie sämmtlich als Wärme (d. i. als kinetische Energie) in den Molecülen aufgespeichert würde, so müsste aus der Verschiedenheit der Wärmecapacitäten geschlossen werden, dass dieselben Atome in den Molecülen der Elemente andere Wärmemengen enthalten, als in den Molecülen der Verbindungen. Bei der Bildung der Verbindung würde sich dann nicht nur der Gehalt des Systems an potentieller, chemischer Energie ändern, sondern auch der Gehalt an Wärme oder kinetischer Energie; und die Bildungswärme müsste die Differenzen beider Energieformen enthalten. Die Differenz der chemischen Energie für sich allein könnte unter dieser Voraussetzung unabhängig von der Temperatur sein.

Die andere extreme Vorstellung wäre die, dass dieselben Atome bei gleicher Temperatur immer dieselbe Wärmemenge enthalten, wie sie auch zu Gasmolecülen verbunden sind. Der Gehalt des Systems an Wärme würde sich in diesem Falle durch den chemischen Vorgang nicht ändern. Die Bildungswärme wäre gleich der Differenz der chemischen Energie allein, und diese Differenz selbst müsste von der Temperatur abhängig sein. Die Abhängigkeit könnte aber dadurch erklärt werden, dass ein Theil der beim Erhitzen zugeführten Energie selbst im Gaszustande nicht Wärme bleibt, sondern in potentielle Energie umgewandelt wird. Man müsste sich vorstellen, dass mit steigender Temperatur, in Folge der heftigeren Wärmebewegungen, der Zusammenhalt der Gasmolecüle allmälig gelockert wird, schon ehe wirkliche Zersetzung eintritt. Je nachdem diese Lockerung die Molecüle der Elemente oder der Verbindung mehr betreffen würde, müsste die Bildungswärme mit steigender Temperatur grösser oder kleiner werden. Bei dem Stickoxydul und bei anderen Verbindungen, die

sich in höherer Temperatur wie das Stickoxydul verhalten, müsste man sich die Molecüle der Verbindung verhältnissmässig mehr gelockert denken, als die Molecüle der Elemente, da die Bildung der Verbindung in höherer Temperatur weniger Wärme entwickelt. Bei dem Ammoniak müsste umgekehrt der Einfluss der Temperatur auf die Molecüle der Elemente stärker sein, weil die Umsetzung derselben zu Ammoniakmolecülen in höherer Temperatur mehr Wärme hervorbringt.

Welche von beiden Vorstellungen richtiger ist, kann nur die eingehende Untersuchung der Wärmebewegungen der Atome und Molecüle lehren; diese hat aber bisher noch keine sichere Entscheidung ergeben. Am wahrscheinlichsten liegt die richtige Vorstellung in der Mitte. Ein Theil der beim Erwärmen zugeführten Energie bleibt nicht Wärme, sondern wird zu innerer Arbeit verwendet; aber dieselben Atome besitzen auch (bei gleicher Temperatur) in verschiedenen Molecülen nicht immer dieselbe kinetische Energie. Die Differenz der chemischen Energie, welche der Bildung gasförmiger Verbindungen entspricht, wird daher selbst wohl nicht ganz von der Temperatur unabhängig sein, aber die Bildungswärme wird immer neben jener Energiedifferenz noch geringe Beträge anderer Energie enthalten, die nicht durch die Arbeit der chemischen Kräfte erzeugt sind (vergl. §. 509).

477. Man darf erwarten, dass die Bildungswärme eines Stoffes zu den Eigenschaften der Elemente, die sich verbinden, und zu den Eigenschaften der entstehenden Verbindung in Beziehung stehe. Die Vergleichung führt in der That nach beiden Richtungen zu interessanten Resultaten.

Um etwaige Beziehungen zwischen der Bildungswärme der Stoffe und der Natur ihrer Elemente erkennen und übersichtlich darstellen zu können, muss man sich erinnern, dass zahlreiche und wichtige Eigenschaften der Elemente in periodischer Weise von dem Atomgewichte abhängen (§. 213 ff.). Es wird sich zeigen, dass auch die Bildungswärme von dem Gesetze der Atomgewichtsperioden beherrscht wird, wo immer das Beobachtungsmaterial zur Beurtheilung ausreicht.

Am vollständigsten sind die Chlorverbindungen untersucht; bei diesen erkennt man auch am deutlichsten gewisse Regelmässigkeiten, obgleich auch hier noch mancherlei Schwierigkeiten der Vergleichung sich entgegenstellen. Um einigermaassen vollständige Reihen zu erhalten, muss man z. B., abgesehen von dem verschiedenen Zustande der Elemente, neben feste Chloride, wie $MgCl_2$, $AlCl_3$ oder PCl_5, flüssige, wie $SiCl_4$, oder gasförmige, wie OCl_2, stellen. Man kann ferner nicht überall Verbindungen auf gleicher Stufe vergleichen; man kennt z. B. die Bildungswärme von PCl_3 und PCl_5, von $SbCl_3$ und $SbCl_5$, von $SeCl$ und $SeCl_4$, aber nur von $AsCl_3$, von SCl oder von $TeCl_4$. Endlich sind in die folgende Zusammenstellung einzelne Werthe aufgenommen, z. B. für NCl_3 oder für $BoCl_3$, die nur unsicher bekannt sind. Aber alle diese Umstände verdunkeln nicht den Zusammenhang zwischen den Bildungswärmen der Chloride und der Stellung der mit Chlor verbundenen Elemente in den Atomgewichtsperioden. Die bekannten Bildungswärmen der Chloride der Elemente mit kleinem Atomgewicht vom Lithium bis zum Calcium ordnen sich wie folgt:

Bildungswärme von . .	$LiCl$	—	$BoCl_3$	CCl_4	NCl_3	OCl_2
für ein Formelgewicht . .	93,8	—	104	28,2	−50	−17,9
für ein Atomgewicht Chlor	93,8	—	35	7	−17	− 8,9
Bildungswärme von . .	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_3	SCl
für ein Formelgewicht . .	97,6	151,0	160,9	157,6	75,3	7,1
für ein Atomgewicht Chlor	97,6	75,5	53,6	39,4	25,1	7,1
Bildungswärme von . .	KCl	$CaCl_2$	—	—	—	—
für ein Formelgewicht . .	105,6	170,2	—	—	—	—
für ein Atomgewicht Chlor	105,6	85,1	—	—	—	—

Die Bildungswärme der Chloride hängt selbstverständlich von der Anzahl der Atomgewichte Chlor ab, die mit einem Atomgewichte des betreffenden Elementes verbunden sind (vergl. §. 480). Da diese Anzahl mit der Stellung der Elemente in den Atomgewichtsperioden wechselt, und da, auch wo sie existiren, nicht überall Verbindungen gleicher Stufe untersucht sind, kann man die Bildungswärmen für je ein Formelgewicht der Verbindungen, die oben in der ersten Zeile unter den Formeln stehen, nicht unmittelbar vergleichen. Man muss vielmehr berechnen, wieviel die Bildungswärme für diejenige Menge der Verbindungen beträgt, welche je ein Atomgewicht Chlor enthält. Die erhaltenen Werthe sind in der zweiten Zeile unter den Formeln aufgezeichnet; dieselben nehmen in jeder Reihe mit steigendem Atomgewicht von dem positiven nach dem negativen Ende der Perioden hin stetig ab. Von dieser Regel weicht nur die Bildungswärme des Chlorstickstoffs ab, die übrigens unsicher bekannt ist. Es mag bemerkt sein, dass die Bildungswärme von PCl_5 (= 105,0, oder 21 für ein Cl) sich der Regel ebenso gut fügen würde, als die in der Reihe angeführte Bildungswärme von PCl_3.

Die Chloride der Elemente mit grösserem Atomgewicht lassen sich nur bruchstückweise zu hinlänglich vollständigen Reihen ordnen:

Bildungswärme von . .	$CuCl$	$ZnCl_2$	—	—	$AsCl_3$	$SeCl_4$	—
für ein Formelgewicht .	32,9	97,2	—	—	71,4	46,2	—
für ein Cl	32,9	48,6	—	—	23,8	11,5	—
Bildungswärme von . .	$AgCl$	$CdCl_2$	—	$SnCl_4$	$SbCl_3$	$TeCl_4$	JCl_3
für ein Formelgewicht .	29,4	93,2	—	127,2	91,4	77,4	21,5
für ein Cl	29,4	46,6	—	31,8	30,5	19,4	7,2
Bildungswärme von . .	$AuCl$	$HgCl_2$	$TlCl$	$PbCl_2$	$BiCl_3$	—	—
für ein Formelgewicht .	5,8	63,2	48,6	82,8	90,6	—	—
für ein Cl	5,8	31,8	48,6	41,4	30,2	—	—

Auch in diesen Reihen würde die Grössenordnung nicht geändert werden, wenn man die Bildungswärme anderer Chlorstufen einsetzen wollte, z. B. $CuCl_2$ mit 25,8, $SeCl$ mit 11,1, $SnCl_2$ mit 40,4, $SbCl_5$ mit 21, JCl mit 5,8, $AuCl_3$ mit 7,6, oder $HgCl$ mit 41,3 für je ein Cl.

Die Grösse der Bildungswärmen (auf je ein Atomgewicht Chlor bezogen) ändert sich nicht ganz so, wie bei den zuerst betrachteten Elementen; sie nimmt zwar wieder, von einem Maximum an, mit steigendem Atomgewicht gegen das negative Ende der Perioden hin stetig ab, jedoch fällt das Maximum nicht mehr an den Anfang, sondern mehr gegen die

Mitte der Perioden. Die Verbindungen der Elemente aus der zweiten oder dritten Gruppe haben grössere Bildungswärmen als die Verbindungen der Elemente, welche die erste Gruppe repräsentiren. Nun gehören aber die letzteren alle den Nebenreihen an, welche sich in die Hauptreihen bei grösserem Atomgewichte einschieben (§. 214); sie verhalten sich in mehrfacher Beziehung anders als die Alkalimetalle, die eigentlichen Vertreter der ersten Gruppe. Die beobachtete Abweichung erklärt sich daher aus der durchgehenden Verschiedenheit der Elemente der Haupt- und der Nebenreihen. Aus den Nebenreihen kann man folgende Chloride, sämmtlich von gleicher Stufe, zusammenstellen:

$MnCl_2$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$ZnCl_2$
112,0	82,0	76,5	74,5	51,6	97,2

Nach diesen Zahlen fällt ein Minimum der Bildungswärme gerade auf das Chlorid des Kupfers, welches in die erste Gruppe gestellt wird.

Was an der Bildungswärme der Chloride zu erkennen ist, lässt sich also dahin zusammenfassen, dass dieselbe in den Hauptperioden regelmässig mit steigendem Atomgewicht von dem positiven nach dem negativen Ende hin abnimmt, dass aber die Elemente der ersten Gruppe aus den Nebenreihen beträchtlich kleinere Bildungswärmen ergeben, als sie nach jener Regel gegenüber den benachbarten Elementen aus den Hauptperioden ergeben sollten.

Die Sauerstoffverbindungen sind nicht so vollständig untersucht wie die Chlorverbindungen; man kennt von wichtigen Elementen nur die Bildungswärmen der Hydroxyde, nicht der wasserfreien Oxyde. Die vorhandenen Beobachtungen über die Bildungswärmen der charakteristischen Oxyde (§. 210) lassen aber doch Andeutungen ähnlicher Beziehungen zu dem Atomgewichte erkennen, wie bei den Chloriden. Es mag zum Beweise genügen, die folgende Reihe zusammenzustellen:

Bildungswärme von .	—	—	Bo_2O_3	CO_2	N_2O_5	—	—
für ein Formelgewicht	—	—	313	96,9	11,2	—	—
für ein O	—	—	104	48,4	2,2	—	—
Bildungswärme von .	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O
für ein Formelgewicht	100	146	390	219	370	103,2	−17,9
für ein O	100	146	130	109,5	74	31,1	−17,9

Man sieht hier, wie bei den Chloriden, die Bildungswärme (bezogen auf ein Atomgewicht Sauerstoff) mit steigendem Atomgewicht der Elemente gegen das negative Ende der Reihen hin abnehmen, doch scheint das Maximum bei den Elementen der zweiten Gruppe zu liegen. Das Magnesium entwickelt von allen Elementen die grösste Wärmemenge bei seiner Vereinigung mit einem Atomgewicht Sauerstoff.

Die Bildungswärme einiger Wasserstoffverbindungen ist folgende:

CH_4	NH_3	OH_2	ClH
21,7	11,9	57,9	22,0
SiH_4	PH_3	SH_2	BrH
32,0	11,6	4,7	8,4
—	AsH_3	—	JH
—	−36	—	−6,0

Diese Wärmewerthe beziehen sich sämmtlich auf die gasförmigen Verbindungen; allein die Elemente, welche mit Wasserstoff verbunden sind, können nicht alle in denselben Aggregatzustand gebracht werden. Dieser Umstand vermuthlich, zum Theil wohl auch die Unvollständigkeit der Reihen, verhindert eine Beziehung der Bildungswärmen zu den Atomgewichten zu erkennen, die doch in der Form derselben Wasserstoffverbindungen so deutlich hervortritt.

An die Chloride reihen sich zahlreiche Bromide und Jodide, an die Oxyde einige Schwefelverbindungen an, welche zur Vergleichung ihrer Bildungswärme einladen. Dieselben sind in folgender Tabelle neben einander gestellt.

	Bildungswärmen in grossen Calorien				
	$R = Cl_2$	$R = Br_2$	$R = J_2$	$R = O$	$R = S$
H_2R	44,0	16,8	− 12,1	68,4	4,5
Na_2R . . .	195,4	171,5	138,2	100	88,2
Ag_2R . . .	58,8	45,4	27,6	5,9	5,3
Au_2R . . .	11,6	− 0,2	− 11,0	—	—
MgR . . .	151,0	—	—	146,0	79,6
CaR . . .	170,2	141,2	107,6	131,4	92,0
ZnR . . .	97,2	75,9	49,2	85,4	41
HgR . . .	63,2	50,6	34,3	30,7	16,9
Bo_2R_3 . . .	208	—	—	313	—
Al_2R_3 . . .	321,9	239,3	140,7	390	—
Tl_2R . . .	97,2	82,6	60,4	42,2	21,6
CR_2	20,4	—	—	96,9	− 19,6
SiR_2 . . .	157	104	37	219	40
SnR_3 . . .	127,2	107	—	—	—
PbR	82,8	64,4	39,7	50,3	20,4
NR	—	—	—	− 21	− 26
N_2R_3 . . .	100	—	—	− 22	—
P_2R_3 . . .	150,6	84	20	—	—
P_2R_5 . . .	210	—	—	370	—
As_2R_5 . . .	142,7	—	—	154,7	—
SeR_2 . . .	46,2	—	—	57,1	—

Die Zahlen dieser Tabelle beziehen sich auf die den Zeilen voranstehenden Formeln, in welchen R der Reihe nach Cl_2, Br_2, J_2, O oder S bedeuten soll; sie geben die Bildungswärme der Chloride, Bromide, Jodide, Oxyde und Sulfide verschiedenartiger Elemente, so weit die Beobachtungen reichen. Die Vergleichung ergiebt zunächst, dass ohne Ausnahme die Bildungswärme der Chloride grösser ist als diejenige der ent-

sprechenden Bromide, und die Bildungswärme der Bromide wieder grösser als diejenige der entsprechenden Jodide. Der Austausch von Br_2 gegen Cl_2 würde zwischen 10 und 29 Cal., der Austausch von Br_2 gegen J_2 bei dem gleichen dritten Elemente meistens etwas mehr Wärme entwickeln. Die angeführten Bildungswärmen gelten für gasförmiges Chlor, für flüssiges Brom und für festes Jod; wollte man die drei Elemente gasförmig annehmen, so müsste zu obigen Werthen für jedes Br_2 ca. 8, für jedes J_2 ca. 11 Cal. hinzugefügt werden. Die Differenzen würden dadurch kleiner, aber die Ordnung würde nicht geändert werden.

Die Bildungswärme der Oxyde zeigt sich nach der Tabelle stets grösser als diejenige der entsprechenden Sulfide. Die Unterschiede schwanken sehr beträchtlich und anscheinend ohne Regel. Der Wärmewerth des Austausches von S gegen O würde bei Silberoxyd 0,6, bei Wasser 63, bei Siliciumoxyd 90 Cal. betragen, bei den anderen aufgeführten Verbindungen zwischenliegende Wärmemengen. Bezöge man die Bildungswärme auf gasförmigen statt festen Schwefel, so würden alle Differenzen um die Verdampfungswärme des Schwefels kleiner, und bei dem Silber würde sogar die Bildungswärme des Sulfids grösser als die des Oxyds werden. — Zu den betrachteten Verbindungen könnte man noch das Schwefeldioxyd, SO_2, neben das Ozon, OO_2, stellen. Es ist aber $(S, O_2) = + 71{,}0$ und $(O, O_2) = - 70$ Cal. ungefähr; die Bildungswärme des Sulfids wäre also in diesem Falle grösser als diejenige des Oxyds.

Sehr bemerkenswerth sind die Unterschiede zwischen den Bildungswärmen entsprechender Oxyde und Chloride; dieselben hängen wieder deutlich von dem Charakter und von der Stellung der betreffenden Elemente in den Atomgewichtsperioden ab. Die Metalle der beiden ersten Gruppen, Na, Ag, Mg, Ca, Zn, Hg, entwickeln sämmtlich mehr Wärme bei der Verbindung mit Chlor als mit Sauerstoff. Die deutlich negativen Elemente dagegen, welche am Ende der Hauptperioden stehen, entwickeln umgekehrt mehr Wärme mit Sauerstoff. Das Verhalten der mittleren Gruppen ist weniger bestimmt. Bei den Elementen mit kleinem Atomgewicht, wie Bor oder Aluminium, hat das Chlorid, bei schweren Metallen, wie Thallium oder Blei, das Oxyd grössere Bildungswärme. Auffallender Weise schliesst sich der Wasserstoff den negativen Elementen an, sofern die Bildungswärme des Wassers, auch als Dampf, beträchtlich grösser ist als diejenige einer äquivalenten Menge Chlorwasserstoff.

Die Oxyde von Na, Ag und Hg stehen hinsichtlich der Grösse ihrer Bildungswärmen hinter den entsprechenden Jodiden, die Oxyde von Ca und Pb zwischen Jodid und Bromid, die Oxyde von Mg und Zn zwischen Bromid und Chlorid. — Auf die Bedeutung der hier besprochenen Unterschiede in Bezug auf die Eigenschaften der betreffenden Verbindungen wird noch zurückzukommen sein (§. 483 ff.).

478. Die angestellten Vergleichungen lassen trotz mancher Unsicherheit keinen Zweifel, dass die Bildungswärme wie andere Eigenschaften von der Stellung der Elemente in den Atomgewichtsperioden abhänge. Verfolgt man die Beziehungen zu dem Atomgewichte in den einzelnen Gruppen verwandter Elemente näher, so gelangt man noch zu mancherlei beachtenswerthen Resultaten.

In den beiden ersten Gruppen tritt sehr bestimmt ein Unterschied zwischen den Haupt- und Nebenreihen hervor. Die Bildungswärme der Chloride (auch der Bromide) wird mit steigendem Atomgewichte grösser bei den Elementen der Hauptreihen, kleiner dagegen bei den Elementen der Nebenreihen. Die folgende Zusammenstellung zeigt dies Verhalten für die Elemente der ersten Gruppe:

HCl	LiCl	NaCl	KCl	CuCl	AgCl	AuCl
22,0	93,8	97,7	105,6	32,9	29,4	5,8

In der zweiten Gruppe hat man dieselben Unterschiede:

$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$HgCl_2$
151,0	170,2	184,5	194,2	97,2	93,2	63,2

An den Oxyden derselben Metalle ist der Unterschied weniger deutlich nachweisbar.

Die alkalischen Erdmetalle, Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum, die sich in rein chemischer Beziehung so sehr ähnlich verhalten, sind darum besonders geeignet, die Bildungswärmen analoger Verbindungen und andere Wärmewerthe entsprechender Reactionen vergleichend näher zu untersuchen, wozu folgende Zusammenstellung Gelegenheit bietet.

	M = Mg	M = Ca	M = Sr	M = Ba
(M, Cl_2)	151,0	170,2	184,6	194,2
(M, Br_2)	—	141,2	157,5	169,5
(M, O)	145,9	131,2	128,5	123,8
(M, S)	79,6	92,0	99,2	—
$(MCl_2, 6H_2O)$	33,0	21,8	18,6	—
(MCl_2, Aq)	35,9	17,4	11,1	2,1
(MO, H_2O)	3,1	15,5	17,7	22,3
(MO_2H_2, Aq)	—	2,8	11,6	12,3
(MO, Aq)	—	18,3	29,3	34,5
(MN_2O_6, Aq)	—	3,9	— 4,6	— 9,4
(M, Cl_2, Aq)	186,9	187,6	195,7	196,3
$(M, 2HClAq)$	108,3	109,0	117,0	117,7
(M, O, H_2O)	149,0	146,7	146,2	146,0
(M, O, Aq)	—	149,5	157,8	158,3
$(MO_2H_2Aq, 2HClAq)$	27,7	27,9	27,6	27,8
(MO, N_2O_5)	—	59,0	78,5	88,5
(MO, N_2O_5, Aq)	47,7	62,9	73,9	79,1

Die Tabelle giebt die Wärmewerthe an, welche durch die beigesetzten Formeln symbolisch bezeichnet werden, wenn man darin Mg, Ca, Sr oder Ba für M eingesetzt denkt, wie es in der Ueberschrift der vier

Columnen angedeutet ist. Die Zusammenstellung zeigt zunächst, dass die Bildungswärme der Chloride, der Bromide und der Schwefelverbindungen der vier Metalle mit steigendem Atomgewicht stetig zunimmt, während die Bildungswärme der Oxyde stetig kleiner wird. In ähnlicher Weise unterscheidet sich thermisch auch die Einwirkung des Wassers auf die Chloride und auf die Oxyde derselben Metalle; die Wärmewerthe der Hydratbildung und Lösung werden mit steigendem Atomgewicht grösser bei den Oxyden, kleiner bei den Chloriden. Der Einfluss des grösseren Atomgewichts äussert sich demnach jedesmal auf die Hydrations- und Lösungswärme in entgegengesetztem Sinne, als auf die Bildungswärme der festen wasserfreien Verbindungen. Daher kommt es, dass Unterschiede, die sich an den Bildungswärmen der festen Verbindungen zeigen, mehr oder weniger verschwinden, wenn die Bildung in Gegenwart von Wasser oder in wässeriger Lösung vor sich geht. Man vergleiche z. B. die Wärmewerthe (M, Cl_2) mit (M, Cl_2, Aq) oder (M, O) mit (M, O, Aq); während die einen für alle vier Metalle stark verschieden sind, zeigen sich die anderen paarweise, für Mg und Ca, und für Sr und Ba, nahe gleich. Dieselbe Erscheinung findet man an den Wärmewerthen der Auflösung der Metalle in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Auch die Bildungswärme der festen Nitrate (von den Oxyden ausgehend), (MO, N_2O_5), zeigt beträchtlich grössere Unterschiede als die Bildungswärme der Lösungen derselben, (MO, N_2O_5, Aq). Die Bildung der Hydroxyde aus Metall, Sauerstoff und Wasser entwickelt nahe gleich viel Wärme bei den vier Metallen, und an den Neutralisationswärmen der gelösten Salze ist jeder Unterschied verschwunden.

Die Abhängigkeit der betrachteten Wärmewerthe von dem Atomgewichte der vertauschten Elemente ist in keinem Falle einfacher Art; die Differenzen der Wärmewerthe scheinen zu den Differenzen der Atomgewichte in keiner unmittelbaren Beziehung zu stehen. Jedoch nehmen in den bisherigen Beispielen die Reactionswärmen stetig zu oder ab, wenn verwandte Elemente mit steigendem Atomgewichte derselben Reaction unterliegen. Diese Regelmässigkeit ist aber auch durchaus nicht überall wahrzunehmen, ohne dass man angeben könnte, wodurch dieselbe gestört wird. — Die Bildungswärme der Trichloride der Elemente der Stickstoffgruppe steht in keiner erkennbaren Beziehung zu dem Atomgewichte:

NCl_3	PCl_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$
−50	75,3	71,3	91,4	90,6

Die Bildungswärme der krystallisirten Phosphorsäure aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser entwickelt mehr Wärme, als die entsprechende Bildung der Arsen- und Antimonsäure; aber die kleinste Wärmemenge tritt nicht bei Antimon, sondern bei Arsen mit mittlerem Atomgewicht auf:

(P_2, O_5, H_2O)	(As_2, O_5, H_2O,	(Sb_2, O_5, H_2O)
400,1	226,4	228,8

Ebenso trifft man bei entsprechenden Reactionen des Schwefels und seiner Verwandten die kleinsten Wärmewerthe mehrfach bei dem Selen mit mittlerem Atomgewicht:

	R = S	R = Se	R = Te
(R, O_2, Aq)	78,8	56,2	77,2
($RO_2 Aq, O$)	63,6	20,5	21,2

Am auffallendsten und näherer Betrachtung werth sind die Unterschiede zwischen den Wärmewerthen entsprechender Vorgänge bei Chlor, Brom und Jod, die aus folgender Tabelle zu ersehen sind.

	R = Cl	R = Br	R = J
(R, H)	+ 22,0	+ 8,4	— 6,0
(RH, Aq)	+ 17,3	+ 20,0	+ 19,2
(R, H, Aq)	+ 39,3	+ 28,4	+ 13,2
($RHAq, O_3$)	— 15,4	— 16,0	+ 42,6
(R_2, O_5, Aq)	— 20,5	— 43,5	+ 43,2
(R, K)	+ 105,6	+ 95,3	+ 80,1
(RK, O_3)	— 9,8	— 11,2	+ 44,4

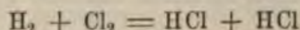
Die Bildungswärmen der Wasserstoff- und Kaliumverbindungen nehmen vom Chlor bis zum Jod stetig ab. Die Lösungswärme der Wasserstoffverbindungen ändert sich unregelmässig, aber nicht sehr stark; die Bildungswärme der wässerigen Lösungen (aus dem Halogen, Wasserstoff und Wasser) erfolgt daher auch unter stetig abnehmender Wärmeentwickelung vom Chlor bis zum Jod. Sobald aber Sauerstoffverbindungen entstehen, trennt sich das Jod vollständig von den beiden anderen Elementen. Die Oxydation von Chlor- oder Bromwasserstoff in wässeriger Lösung zu Chlor- oder Bromsäure würde nahe gleich grosse Wärmemengen absorbiren; die Oxydation von Jodwasserstofflösung dagegen würde mehr als doppelt so viel Wärme entwickeln. Derselbe Unterschied zeigt sich, wenn man die Bildung der gelösten Säuren aus Halogen, Sauerstoff und Wasser betrachtet. — Die Neutralisationswärme der drei Sauerstoffsäuren ist nahe gleich gross und die Lösungswärme ihrer Salze ist nicht verschieden genug, um das Verhältniss der Oxydationswärmen wesentlich abzuändern. Die Oxydation des festen Kaliumchlorids oder Bromids zu festem Chlorat oder Bromat müsste daher gleichfalls unter Wärmeabsorption, die Oxydation des Jodids zu Jodat unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich gehen. Von den Oxyden selbst kennt man nur die Bildungswärme des Jodpentoxydes, $(J_2, O_5) = 45{,}0$ Cal. Dieselbe entfernt sich sehr wahrscheinlich ebenso weit von der Bildungswärme der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen, als die Bildungswärme der gelösten Stoffe. Man muss aus der grossen Verschiedenheit der Wärmewerthe folgern, dass die Bildung der Jodsäure und der Jodate ganz andere Vorgänge einschliesst, als die scheinbar analoge Bildung der Chlor- und Bromsäure und ihrer Salze.

479. Durchmustert man die Bildungswärmen im Allgemeinen, so muss die bedeutende Anzahl *negativer* Werthe darunter auffallen. Besonders die *Stickstoff*verbindungen haben häufig negative Bildungswärme, z. B. N_2O, NO und die höheren Oxyde des Stickstoffs, ferner NCl_3, NS, N_2C_2, aber auch Verbindungen anderer Elemente, z. B. Cl_2O, JH, C_2H_2, C_2H_4, AuJ u. a. m. — Nun ist die negative Bildungswärme in manchen Fällen leicht verständlich, z. B. wenn *feste* Elemente in *gasförmige* Verbindungen eintreten. Der Bildungsvorgang umfasst alsdann die Vergasung des festen Elementes, deren Wärmewerth jedenfalls negativ ist und die an sich positive Bildungswärme überwiegen kann. Die Bildungswärme des *Jodwasserstoffs*, auf *festes* Jod bezogen, beträgt (J fest, H) = — 6,04 Cal. Diese Wärmeabsorption wird aber nachweislich zum grössten Theile durch die Verflüchtigung des Jods bedingt; denn, auf *gasförmiges* Jod bezogen, findet man nur noch (J gasf., H) = — 0,59 Cal. — Die Bildungswärme des Aethylens, (C_2, H_4) = — 2,71 Cal., würde sehr wahrscheinlich positiv ausfallen, wenn man gasförmigen Kohlenstoff mit Wasserstoff verbinden könnte; denn nach aller Analogie müsste die Verflüchtigung des Kohlenstoffs mehr als 2,71 Cal. erfordern.

Wenn aber *gasförmige Verbindungen* aus *gasförmigen Bestandtheilen* sich bilden, so enthält die Bildungswärme im Wesentlichen nur die Differenz der *chemischen* Energie (§. 476), und doch findet man auch in diesem Falle *negative* Bildungswärmen von bedeutsamer Grösse. Es ist z. B. (Cl_2, O) = — 17,93, (N, O) = — 21,57, (N_2, O) = — 17,47, (O_2, O) = — 70 Cal. — Diese Erscheinung kann nur dadurch befriedigend erklärt werden, dass die *gasförmigen Elemente nicht aus einzelnen Atomen, sondern aus mehratomigen Molecülen bestehen.* Auf diese Annahme wird man durch Beobachtungen ganz anderer Art geführt (§. 171), aber die Wärmeabsorption bei der Bildung mancher gasförmiger Verbindungen aus gasförmigen Elementen muss als eine der wichtigsten Bestätigungen angesehen werden.

Wenn zwei oder mehr *einzelne Atome* sich verbinden, so folgen sie dem Zuge der Kräfte, welche das gebildete Molecül zusammenhalten. Dabei leisten diese Kräfte Arbeit, welche dem Systeme der Atome verloren geht und als Wärme wieder zum Vorschein kommen muss. Was man sich auch für eine Vorstellung über die Natur der chemischen Kräfte machen möge, immer muss man doch zugeben, dass sich die chemische Energie *vermindert*, wenn jene Kräfte allein irgend eine Veränderung verursachen. Die einfache Vereinigung zweier einzelner Atome kann aber durch keine andere Ursache bedingt sein, als durch die chemische Verwandtschaft. *Die Bildung eines Molecüls aus einzelnen Atomen muss daher immer von Wärmeentwickelung begleitet sein.*

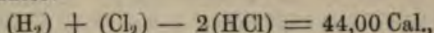
Nun entstehen aber selbst im Gaszustande die Molecüle einer Verbindung *nicht* durch directe Vereinigung *einzelner* Atome, da eben die Elementarmolecüle (mit wenigen Ausnahmen) bereits aus mehreren Atomen zusammengesetzt sind. Die Moleculargleichung der Bildung des Chlorwasserstoffs z. B.:



$$H_2 + Cl_2 = HCl + HCl$$

sagt deutlich aus, dass Chlor- und Wasserstoffatome sich nicht unmittelbar verbinden, sondern dass die Molecüle dieser Elemente je eines ihrer Atome

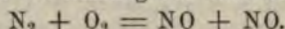
gegen einander austauschen. Die Energiegleichung desselben Vorganges, die vollständig lautet:



$$(H_2) + (Cl_2) - 2(HCl) = 44{,}00 \text{ Cal.},$$

giebt uns an, wie viel weniger Energie das ganze System der reagirenden Stoffe im Ganzen nach jenem Austausche enthält. Man kann sich aber auch den Bildungsvorgang und dem entsprechend die Bildungswärme in zwei Theile zerlegt denken: Trennung der Chlor- und Wasserstoffatome von einander, die unter Wärmeabsorption stattfinden muss, und darauf folgende Vereinigung der einzelnen Chlor- und Wasserstoffatome, die Wärme entwickelt. Da der ganze Vorgang positiven Wärmewerth ergeben hat, so muss jedenfalls die Wärmeentwickelung durch den letzten Theil überwiegen. Dass während des ersten Theiles eine Wärmeabsorption stattfindet, oder dass überhaupt der Bildung von Chlorwasserstoffmolecülen eine Trennung der Elementarmolecüle vorangehen muss, wäre in diesem Falle aus der thermischen Erscheinung nicht zu ersehen.

Nun ist aber z. B. die Bildungswärme des Stickoxyds (nach indirecter Bestimmung) stark negativ, d. h. das Stickoxyd enthält mehr Energie als seine Elementarbestandtheile. Daraus folgt nothwendig, dass die Umwandlung von Sauerstoff und Stickstoff in Stickoxyd (wie sie auch zu Stande kommt) nicht einfach darin bestehen kann, dass sich einzelne Sauerstoff- und Stickstoffatome vereinigen. Die Moleculargleichung des Vorganges stellt denselben in der That auch als einen Austausch dar, ganz ähnlich der Bildung des Chlorwasserstoffs:



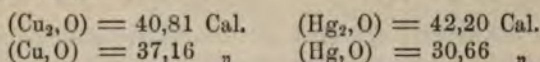
$$N_2 + O_2 = NO + NO.$$

Denkt man sich diesen Austausch wieder in zwei Theile zerlegt, so ist unmittelbar verständlich, woher die Wärmeabsorption stammt. Die Trennung der Atome des Sauerstoffs und des Stickstoffs, die zu je zweien ein Molecül bilden, erfordert den Aufwand einer grösseren Energiemenge, als durch die Vereinigung der Sauerstoff- und Stickstoffatome zu Stickoxydmolecülen wieder erzeugt werden kann. Die Ansicht, dass die Molecüle der Elemente aus mehreren Atomen bestehen, hilft somit über die Schwierigkeit hinweg, die jeden anderen bekannten Ausweg verschliesst, und bestärkt uns eben dadurch in dem Glauben an ihre Richtigkeit.

Da man nur in wenigen Ausnahmefällen sich die einzelnen Elementaratome unverbunden denken darf, so enthält im Allgemeinen jede Bildungswärme den negativen Wärmewerth der Zerlegung der betreffenden Elementarmolecüle neben der positiven Verbindungswärme der Atome. Es wäre von grösstem Interesse, jenen Wärmewerth zu kennen. Die Bildungswärme des Stickoxydes, $(N_2, O_2) = - 41{,}34$ Cal., sagt uns wohl, dass zur Trennung der Atome je eines Moleculargewichtes Sauerstoff und Stickstoff zusammen jedenfalls mehr als 41,34 Cal. erforderlich sein muss. Ob aber in Wahrheit nicht viel mehr verbraucht wird, und wie viel auf jedes der beiden Elemente kommt, ist daraus nicht zu ersehen. Einiges Licht wird auf diese Frage durch die Betrachtung der Bildungswärmen verschiedener Verbindungsstufen derselben Elemente geworfen.

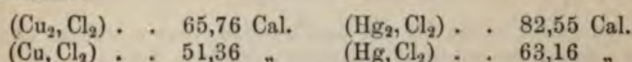
480. Die Bildungswärme verschiedener Verbindungsstufen, auf gleiche Mengen eines Bestandtheils bezogen, ist im Allgemeinen

verschieden. Die successive Sättigung einer gegebenen Menge eines Elementes entwickelt mit derselben Menge des anderen Bestandtheils ungleich grosse Wärmemengen. In den meisten der bekannten Fälle ist die Bildungswärme der höher gesättigten Verbindung relativ kleiner. Wenn sich z. B. ein Atomgewicht Sauerstoff mit Kupfer oder Quecksilber verbindet, so wird weniger Wärme frei, wenn Oxyd entsteht, als wenn sich Oxydul bildet:



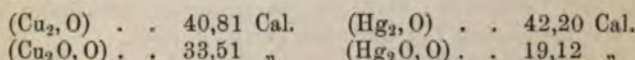
$(Cu_2, O) = 40,81$ Cal. $(Hg_2, O) = 42,20$ Cal.
$(Cu, O) = 37,16$ „ $(Hg, O) = 30,66$ „

Denselben Unterschied findet man an dem Chlorür und Chlorid der beiden Metalle:



(Cu_2, Cl_2) . . 65,76 Cal. (Hg_2, Cl_2) . . 82,55 Cal.
(Cu, Cl_2) . . 51,36 „ (Hg, Cl_2) . . 63,16 „

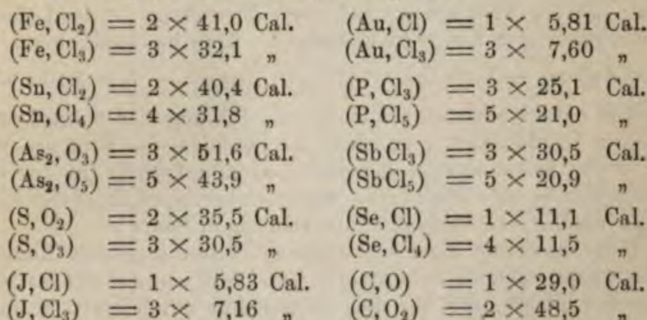
Aus diesen Zahlen berechnet man leicht, dass mehr Wärme entwickelt wird, wenn ein Atomgewicht Kupfer oder Quecksilber in Oxydul oder Chlorür übergeht, als wenn durch wiederholten Zutritt derselben Sauerstoff- oder Chlormenge aus Oxydul das Oxyd oder aus Chlorür das Chlorid sich bildet, z. B.:



(Cu_2, O) . . 40,81 Cal. (Hg_2, O) . . 42,20 Cal.
(Cu_2O, O) . . 33,51 „ (Hg_2O, O) . . 19,12 „

Bei der Oxydation des Quecksilbers namentlich entwickelt das zweite O beträchtlich weniger Wärme, kaum die Hälfte als das erste.

Für einige andere Verbindungen verschiedener Formen möge die folgende Zusammenstellung angeben, wie viel Wärme durch den Zutritt je eines O oder Cl_2 im Durchschnitt erzeugt wird:



$(Fe, Cl_2) = 2 \times 41,0$ Cal. $(Au, Cl) = 1 \times 5,81$ Cal.
$(Fe, Cl_3) = 3 \times 32,1$ „ $(Au, Cl_3) = 3 \times 7,60$ „

$(Sn, Cl_2) = 2 \times 40,4$ Cal. $(P, Cl_3) = 3 \times 25,1$ Cal.
$(Sn, Cl_4) = 4 \times 31,8$ „ $(P, Cl_5) = 5 \times 21,0$ „

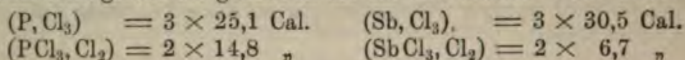
$(As_2, O_3) = 3 \times 51,6$ Cal. $(Sb Cl_3) = 3 \times 30,5$ Cal.
$(As_2, O_5) = 5 \times 43,9$ „ $(Sb Cl_5) = 5 \times 20,9$ „

$(S, O_2) = 2 \times 35,5$ Cal. $(Se, Cl) = 1 \times 11,1$ Cal.
$(S, O_3) = 3 \times 30,5$ „ $(Se, Cl_4) = 4 \times 11,5$ „

$(J, Cl) = 1 \times 5,83$ Cal. $(C, O) = 1 \times 29,0$ Cal.
$(J, Cl_3) = 3 \times 7,16$ „ $(C, O_2) = 2 \times 48,5$ „

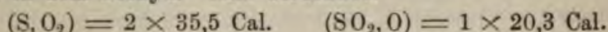
Die meisten dieser Beispiele zeigen auch für die höhere Verbindungsstufe relativ kleinere Bildungswärme. Beim Uebergange von der niedrigeren Sättigungsstufe zur höheren wird daher weniger Wärme frei als bei der Bildung der unteren Stufe, für gleiche Mengen Sauerstoff oder Chlor. Nun enthalten die angeführten Zahlen fast alle noch die Wärmewerthe von Aggregationsänderungen, wodurch die Deutung derselben unsicher wird. Aber in einigen Fällen ist es schon nach dem sonstigen Verhalten der betreffenden Stoffe sehr wahrscheinlich, dass in der höheren Verbindungsstufe die sättigenden Bestandtheile oder ein Theil derselben (vergl. §. 343) weniger fest gebunden ist, und dies ist

vermuthlich der Grund, dass die Verbindung mit geringerem Wärmewerth erfolgt. — Die Pentachloride des Phosphors oder des Antimons spalten sich bekanntlich sehr leicht in Trichlorid und freies Chlor; dem entsprechend werden die beiden letzten Chloratome unter beträchtlich geringerem Energieverlust gebunden als die drei ersten. Man berechnet:



$(P, Cl_3) = 3 \times 25{,}1$ Cal. $(Sb, Cl_3) = 3 \times 30{,}5$ Cal.
$(PCl_3, Cl_2) = 2 \times 14{,}8$ „ $(SbCl_3, Cl_2) = 2 \times 6{,}7$ „

Auch in dem Schwefeltrioxyd sind die drei Sauerstoffatome wahrscheinlich schwächer und darum mit kleinerem Wärmewerth gebunden, als die beiden O in dem Dioxyd. Man berechnet:

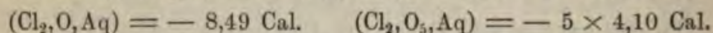


$(S, O_2) = 2 \times 35{,}5$ Cal. $(SO_2, O) = 1 \times 20{,}3$ Cal.

Diese Zahlen gelten schon für die gasförmigen Verbindungen und wenn man sich auch den Schwefel gasförmig denken wollte, so würde der Unterschied nur noch grösser. Der verschiedene Wärmewerth für die Aufnahme des ersten und des dritten Sauerstoffatoms kann daher nur in der verschiedenen Constitution der beiden Oxyde begründet sein. Ob nur das dritte O in SO_3 schwächer gebunden ist als die ersten beiden, oder ob alle drei O schwächer festgehalten werden, als die beiden O in SO_2, kann nach dem thermischen Verhalten ebenso wenig entschieden werden, wie nach den chemischen Eigenschaften (vergl. §. 343).

Bei einigen der angeführten Verbindungen, bei den Chloriden des Goldes, des Selens und des Jods, und ausserdem bei den Oxyden des Kohlenstoffs, bilden sich umgekehrt die höheren Verbindungsstufen unter verhältnissmässig grösserem Energieverlust.

Diese Erscheinung könnte man zu finden erwarten, wo die höhere Verbindungsstufe zugleich die beständigere ist, wie z. B. bei den Oxyden des Chlors. In der That scheint sich diese Erwartung an der Chlorsäure und der unterchlorigen Säure zu bestätigen. Man hat beobachtet:



$(Cl_2, O, Aq) = -\ 8{,}49$ Cal. $(Cl_2, O_5, Aq) = -\ 5 \times 4{,}10$ Cal.

Diese Werthe gelten allerdings nur für die Bildung der wässerigen Lösungen beider Oxyde, aber man sieht daraus, dass die Bindung von je einem O in der beständigeren höheren Verbindungsstufe (in der Chlorsäure) mehr Wärme entwickelt (resp. weniger absorbirt), als in der weniger beständigen niedrigeren Stufe (der unterchlorigen Säure).

Die Bildungswärme einer niedrigeren Verbindungsstufe kann aber unter Umständen auch deshalb kleiner sein, weil sie wärmeabsorbirende Vorgänge einschliesst, die bei dem Uebergange zur höheren Stufe wegfallen, z. B. wieder Aenderungen des Aggregatzustandes und Zerlegung der Elementarmolecüle. — Der Bildung des Monochlorjods muss die Trennung der Atome des Jodmolecüls vorangehen, während weiteres Chlor an das Monochlorid ohne solche Aenderung und deshalb mit grösserer Wärmeentwickelung sich anlagern kann. Dazu kommt noch, dass die bekannten Bildungswärmen sich auf festes Jod, flüssiges Monochlorid und festes Trichlorid beziehen, wodurch der Unterschied in gleichem Sinne verstärkt werden muss. Beide Umstände mögen zusammen wirken, dass das erste J weniger Wärme entwickelt als das zweite und dritte, trotzdem die beiden letzten weniger fest gebunden erscheinen. — Ebenso schliesst die Bildung des Kohlenoxyds die Vergasung des festen

Kohlenstoffs und ausserdem die Trennung der einzelnen Atome desselben ein; daraus erklärt sich, dass das erste Sauerstoffatom bedeutend weniger Wärme entwickelt als das zweite, welches sich mit gasförmigem Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd verbindet. Von den Kohlenstoffverbindungen wird unten noch näher die Rede sein (§. 481).

An den Oxyden des Stickstoffs lässt sich der Einfluss der Trennung der Elementarmolecüle und zugleich die abnehmende Bildungswärme der höheren Verbindungsstufen sehr deutlich wahrnehmen. Die Bildungswärme aller dieser Oxyde kann auf den Gaszustand bezogen werden; sie enthält daher, weil auch die Elemente gasförmig sind, möglichst wenig Energie nicht chemischen Ursprungs. Die calorimetrischen Messungen haben ergeben:

(N_2,O)	$= -\ 17{,}47$ Cal.	(N_2O,O)	$= -\ 25{,}41$ Cal.
(N,O)	$= -\ 21{,}57$ „	(NO,O)	$= +\ 19{,}57$ „
(N,O_2)	$= -\ 2{,}00$ „	(N_2O_4,O)	$= +\ 4{,}02$ „
(N_2,O_5)	$= +\ 0{,}02$ „	(N_2O_2,O_3)	$= +\ 43{,}16$ „

Stickoxydul und Stickoxyd bilden sich danach unter bedeutender Wärmeabsorption, die bei dem Stickoxyd am grössten ist. Wenn auf N_2O noch ein weiteres O einwirkt, so dass sich zwei NO bilden, wird mehr Wärme verschluckt, als bei der Bindung des ersten O in N_2O. In dem Stickoxydul sind aber auch die beiden Atome des Stickstoffmolecüls noch nicht vollständig getrennt; beim Uebergang zum Stickoxyd muss die Wärme absorbirende Trennungsarbeit, zum grösseren Theil wie es scheint, erst vollendet werden. — Die Bildung des Dioxydes absorbirt nur noch eine kleine Wärmemenge, und bei der Entstehung des Pentoxydes gleicht sich die Wärmeabsorption gerade aus durch die Bindungswärme der grösseren Sauerstoffmenge. Nachdem also die Stickstoffatome getrennt sind, wird weiterer Sauerstoff unter Wärmeentwickelung aufgenommen (obgleich jedesmal noch die Sauerstoffmolecüle zerlegt werden müssen). Die Wärmeentwickelung ist aber bedeutend kleiner für das letzte O, beim Uebergange von N_2O_4 zu N_2O_5, als für die vorangehenden, beim Uebergange von NO zu NO_2. In dem höchsten Oxyde sind die Sauerstoffatome mit geringerem Energieverluste gebunden, als in den niedrigeren Oxyden. Nimmt man an, dass dies auch für die niedrigsten Oxyde gilt, so folgt, dass die Bildung von Stickoxyd aus einzelnen Stickstoffatomen und Sauerstoff mindestens ebenso viel Wärme entwickeln würde, als die weitere Aufnahme der gleichen Menge Sauerstoff durch Stickoxyd, also mindestens 19,6 Cal. Da nun die Bildung des Stickoxydes im Ganzen 21,6 Cal. absorbirt, so müssen für die Trennung der Stickstoffatome von einander mindestens 21,6 + 19,6 = 41,2 Cal., oder 82,4 Cal. für ein Moleculargewicht Stickstoff, aufgewendet worden sein. Dieser grosse Kraftverbrauch würde es erklärlich machen, dass die Atome des freien Stickstoffs so schwer zu trennen und in Verbindung einzuführen sind.

481. Von besonderem Interesse ist die Bildungswärme der Kohlenstoffverbindungen, weil man dieselbe mit den Vorstellungen über die Constitution in Zusammenhang bringen kann, welche für die Kohlenstoffverbindungen am besten ausgebildet sind. Aber leider ist das Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiete noch sehr unvollständig und un-

zuverlässig. Am genauesten sind die einfacheren gasförmigen **Kohlenwasserstoffe** untersucht; für diese kann die bereits erörterte Frage nach der Ursache der ungleichen Bildungswärme verschiedener Verbindungsstufen noch etwas eingehender beantwortet werden.

Die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe (wie überhaupt der brennbaren Kohlenstoffverbindungen) leitet sich aus der **Verbrennungswärme** ab, indem man diese von der Verbrennungswärme der Bestandtheile abzieht (§. 436). Wenn die Verbrennung, wie gewöhnlich, an freier Luft vor sich gegangen ist, so gilt die daraus abgeleitete Bildungswärme für constanten **Druck**; um dieselbe auf constantes **Volum** zu reduciren, muss das Aequivalent der Arbeit des äusseren Druckes abgezogen werden. Dasselbe beträgt nach §. 425 bei ca. 20^0 $(m - 1) \times 0{,}58$ Cal., wenn die Zusammensetzung des betreffenden Kohlenwasserstoffes durch die Formel $C_n H_{2m}$ dargestellt wird; denn in diesem Falle findet eine Contraction um $(m-1)$mal das Volum eines Moleculargewichts statt. — Die beobachteten Verbrennungswärmen der vier einfachsten Kohlenwasserstoffe und die berechneten Bildungswärmen derselben für constanten Druck und für constantes Volum sind folgende:

	Verbrennungswärme		Bildungswärme	
	der Verbindung	der Bestandtheile	bei constantem Druck	bei constantem Volum
CH_4	211,93	233,68	+ 21,75	+ 21,17
C_2H_2	310,45	262,28	— 48,17	— 48,17
C_2H_4	333,35	330,64	— 2,71	— 3,29
C_2H_6	370,44	399,90	+ 28,56	+ 27,40

Man findet hier ähnliche Verhältnisse wieder wie an den Stickstoffoxyden; die Bildungswärme der wasserstoffärmsten Verbindung, des Acetylens, erfolgt unter starker Wärme**absorption**, welche durch die Bindung weiter zutretenden Wasserstoffs sich nach und nach ausgleicht und in Wärme**entwickelung** übergeht. Ferner zeigt sich, dass die successive Bindung gleicher Wasserstoffmengen **ungleiche** Wärmemengen hervorbringt. Man berechnet leicht aus obigen Daten:

$$(C_2, H_2) = - 48{,}17 \text{ Cal.}$$
$$(C_2H_2, H_2) = + 44{,}88 \text{ „}$$
$$(C_2H_4, H_2) = + 30{,}69 \text{ „}$$
$$(C_2H_6, H_2) = + 14{,}94 \text{ „}$$

Nachdem also der feste Kohlenstoff einmal in das gasförmige Acetylen aufgenommen ist, wird immer Wärme **entwickelt**, wenn weiterer Wasserstoff hinzutritt, aber für **gleiche** Wasserstoffmengen um so **weniger**, je mehr man sich der vollständigen Sättigung, in dem Methan, nähert.

Nun wird nach der Atomverkettungslehre durch die Aufnahme von H_2 jedesmal auch die Beziehung der Kohlenstoffatome zu einander geändert; die sogenannten dreifachen und doppelten Bindungen werden in einfache verwandelt, und schliesslich wird, beim Uebergange vom Aethan

zum Methan, auch die einfache Bindung gelöst und zwei Kohlenstoffatome werden völlig getrennt. Rein schematisch betrachtet würde sich dabei jedesmal derselbe Vorgang wiederholen: zwei Valenzen der Kohlenstoffatome, die sich vorher gegenseitig gebunden, werden von einander gelöst und durch Wasserstoff gesättigt. Aber schon die chemischen Erscheinungen haben deutlich darauf hingewiesen, dass diese Auffassung nicht zutrifft (§. 267), und die thermischen Beobachtungen widersprechen ganz entschieden. Der Energieverlust ist bedeutend grösser, wenn die dreifache Bindung des Acetylens in die doppelte des Aethylens übergeht, als wenn die doppelte Bindung weiter in die einfache des Aethans umgewandelt wird; und am wenigsten Wärme wird erzeugt, wenn die einfache Bindung auch gelöst und die beiden Kohlenstoffatome völlig getrennt werden, obgleich dabei immer dieselbe Wasserstoffmenge in das Molecül der Kohlenwasserstoffe aufgenommen wird.

Diese Unterschiede können nun entweder darauf beruhen, dass die Bindung der Wasserstoffatome in verschieden gesättigten Molecülen ungleiche Wärmemengen entwickelt, oder darauf, dass die fortschreitende Trennung der Kohlenstoffatome ungleiche Wärmeabsorption bedingt. Wahrscheinlich wirken beide Ursachen zusammen, aber die vereinfachende Annahme, dass alle Wasserstoffatome mit gleichem Wärmewerth aufgenommen werden, scheint sich von der Wahrheit nicht allzu weit zu entfernen. Es folgt daraus, dass die Umwandlung der dreifachen Bindung in die doppelte am wenigsten Energieaufwand erfordert, mehr die Umwandlung der doppelten in die einfache Bindung und am meisten die völlige Trennung zweier einfach verbundener Kohlenstoffatome. Dies stimmt mit der Erfahrung gut überein, dass das Aethylen und seine Homologen leicht, die Verbindungen der Acetylenreihe noch leichter in gesättigteren Zustand übergehen durch Reagentien, gegen welche die Grenzkohlenwasserstoffe gänzlich indifferent bleiben.

Unter derselben vereinfachenden Annahme kann man noch einen Schritt weiter gehen, zur Berechnung der einzelnen Theile, aus welchen sich die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs zusammensetzt. Zunächst ergiebt sich aus dem Wärmewerthe der Verbrennung des Kohlenoxyds und des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd die Wärmemenge, welche aufgewendet werden muss, um die Atome des festen Kohlenstoffs in denjenigen Zustand überzuführen, in welchem sie sich in den gasförmigen Kohlenstoffverbindungen befinden. Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds beträgt bei constantem Volum $(CO, O) = 67{,}67$ Cal. Diese Wärmemenge wird durch die Bindung von einem Atomgewicht Sauerstoff an gasförmigen Kohlenstoff erzeugt. Nun soll nach der Voraussetzung die Bindung der beiden Sauerstoffatome des Kohlendioxyds gleichviel Wärme entwickeln. Die Bildungswärme des Kohlendioxyds müsste also $2 \times 67{,}67 = 135{,}34$ Cal. betragen, wenn sich der Sauerstoff an gasförmigen Kohlenstoff anlagern würde. Die Verbrennungswärme des festen Kohlenstoffs ist aber nur 96,96 Cal.; daher müssen $135{,}34 - 96{,}96 = 38{,}38$ Cal. für die Auflösung von einem Atomgewicht festen Kohlenstoffs in einzelne Atome verbraucht worden sein. Diese Zahl sei kurz die Dissociationswärme des Kohlenstoffs genannt und mit d bezeichnet.

Die Bildungswärme des Methans (21,17 Cal.) setzt sich aus der Dissociationswärme eines Atomgewichts Kohlenstoff und der Bindungswärme von vier Atomgewichten Wasserstoff zusammen. Bezeichnet man mit h den Wärmewerth der Bindung eines Wasserstoffatoms, so ist demnach:

$$(C,H_4) = -d + 4h, \text{ oder } 21{,}17 = -38{,}38 + 4h.$$

Durch die Bindung je eines H an C im Gaszustande werden also

$$h = \tfrac{1}{4}(38{,}38 + 21{,}17) = 14{,}89 \text{ Cal.}$$

entwickelt.

In dem Aethan sind zwei C enthalten, die beide mit je drei H gesättigt und durch eine einfache Bindung vereinigt sind. Wird daher der Wärmewerth einer einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome mit b_1 bezeichnet, so ist weiter:

$$(C_2,H_6) = 27{,}40 = -2d + 6h + b_1,$$

woraus der Wärmewerth einer einfachen Kohlenstoffbindung

$$b_1 = 27{,}40 + 2 \times 38{,}38 - 6 \times 14{,}89 = +14{,}82 \text{ Cal.}$$

sich berechnet.

Gleicherweise berechnet sich aus der Bildungswärme des Aethylens der Wärmewerth einer Doppelbindung b_2, und aus der Bildungswärme des Acetylens der Wärmewerth einer dreifachen Bindung b_3 der Kohlenstoffatome. Denn es ist:

$$(C_2,H_4) = -\ \ 3{,}29 = -2d + 4h + b_2, \text{ woraus } b_2 = \ \ 13{,}92 \text{ Cal.}$$
$$(C_2,H_2) = -48{,}17 = -2d + 2h + b_3, \text{ woraus } b_3 = -\ 1{,}19 \ \text{"}$$

Aus den dargelegten Rechnungen geht also bestimmter hervor, dass die sogenannte doppelte Bindung des Kohlenstoffs nur etwa ebenso viel Wärme entwickelt als die einfache Bindung, nicht mehr, — und dass die sogenannte dreifache Bindung sogar unter geringer Wärmeabsorption stattfindet. — Die Aufnahme eines H (welches übrigens aus dem Wasserstoffmolecül herausgenommen werden muss) entwickelt nahe ebenso viel Wärme als die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome. — Die Auflösung des festen Kohlenstoffs in einzelne Atome erfordert nicht so viel Energieaufwand, als die Trennung der Atome des gasförmigen Stickstoffmolecüls (§. 479).

Die erhaltenen Zahlenwerthe beanspruchen kein unbedingtes Zutrauen, denn die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe selbst, die als kleine Differenzen grosser Zahlen sich ergeben, sind nicht mit grosser Genauigkeit bekannt, und die Voraussetzungen, auf welchen die Berechnung ruht, sind schwerlich ganz der Wahrheit entsprechend. Allein immerhin geben dieselben ein angenähertes theoretisches Bild der beobachteten Thatsachen; denn auch der Versuch, die Bildungswärme anderer Kohlenwasserstoffe voraus zu berechnen, führt nicht zu Widersprüchen. Die Bildungswärme z. B. des Propans, C_3H_8, dessen Molecül durch zwei einfache Kohlenstoffbindungen zusammengehalten wird, sollte mit den oben definirten Zeichen sein:

$$(C_3,H_8) = -3d + 8h + 2b_1,$$

oder wenn man die Zahlenwerthe einsetzt:

$$(C_3, H_8) = -3 \times 38{,}38 + 8 \times 14{,}89 + 2 \times 14{,}82 = 33{,}62 \text{ Cal.}$$

Die Bildungswärme des Propylens, C_3H_6, mit einer einfachen und einer doppelten Bindung wäre:

$$(C_3, H_6) = -3d + 6h + b_1 + b_2 = +2{,}94 \text{ Cal.};$$

oder des Allylens, C_3H_4, mit einer einfachen und einer dreifachen Bindung:

$$(C_3, H_4) = -3d + 4h + b_1 + b_3 = -41{,}9 \text{ Cal.}$$

Stellt man diese berechneten Werthe mit den beobachteten zusammen, so findet man zwar keine vollständige, aber doch eine angenäherte Uebereinstimmung:

Bildungswärme	berechnet	beobachtet
(C_3, H_8)	+ 33,2	+ 29,1
(C_3, H_6)	+ 2,9	— 0,4
(C_3, H_4)	— 41,9	— 39,4

Die Unterschiede dürften wohl kaum die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler überschreiten, welche derartigen Betrachtungen bisher noch anhängen.

Von grossem Interesse ist die Vergleichung der Bildungswärmen der beiden isomeren Verbindungen von der Zusammensetzung C_6H_6, des Benzols und des Dipropargyls, mit den berechneten Werthen. Die Constitution des Dipropargyls wird durch die Formel dargestellt: $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$; die Kohlenstoffatome sind durch drei einfache und zwei dreifache Bindungen vereinigt. Die Bildungswärme sollte daher sein:

$$\text{Dipropargyl, } (C_6, H_6) = -6d + 6h + 3b_1 + 2b_3 = -98{,}86 \text{ Cal.},$$

wogegen die Beobachtung $= -97{,}5$ Cal. ergeben hat. Die nahe Uebereinstimmung beweist, dass auch bei grösserem Kohlenstoffgehalt die Voraussetzungen der Berechnungen nicht ungültig werden. — Für das Benzol können zwei verschiedene Constitutionsformeln angenommen werden, von welchen die eine neun einfache, die andere drei einfache und drei doppelte Bindungen enthält (§. 287). Nach der ersteren müsste die Bildungswärme des Benzols

$$(C_6, H_6) = -6d + 6h + 9b_1 = -7{,}56 \text{ Cal.},$$

nach der anderen

$$(C_6, H_6) = -6d + 6h + 3b_1 + 3b_2 = -54{,}72 \text{ Cal.}$$

sein. Die calorimetrische Messung ergiebt aber für gasförmiges Benzol unter constantem Volum $(C_6, H_6) = -2{,}27$ Cal. Diese Zahl stimmt hinlänglich überein mit dem nach der ersteren Formel berechneten Werthe, welche neun einfache Bindungen annimmt, mit der anderen gebräuchlicheren aber entschieden nicht. Ob die Entscheidung zu Gunsten der ersteren Formel endgültig ist, muss freilich dahingestellt bleiben, bis die thermische Theorie an einer grösseren Anzahl von Kohlenwasserstoffen geprüft und bewährt ist.

482. Weniger sicher und bestimmt ist Alles, was man über andere Kohlenstoffverbindungen, namentlich über solche mit grösserem Moleculargewicht, aussagen kann. Nur einiges auf die Zusammensetzung und die Constitution Bezügliche, was auch bei roher Vergleichung in die Augen springt, soll hier erwähnt werden.

Ueber den Wärmewerth der Bindung von Chlor an Kohlenstoff kann die Bildung des Kohlenoxychlorids aus Kohlenoxyd Aufschluss geben:

$$(CO, Cl_2) = 26{,}14 \text{ oder } 2 \times 13{,}07 \text{ Cal.}$$

Die Bindung des Chlors neben Sauerstoff entwickelt demnach viel weniger Wärme, als die Bindung einer äquivalenten Menge Sauerstoff (67,67 Cal. für O), aber nur unbedeutend weniger als die Bindung von Wasserstoff nach der Berechnung des vorangehenden Paragraphen (2 × 14,89 Cal. für H_2). — Noch näher gleich wird der Energieverlust für die Sättigung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und mit Chlor, wenn Chlor allein mit Kohlenstoff verbunden ist. Die Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorids und des Perchloräthylens ist fast genau gleich der Bildungswärme der entsprechenden Kohlenwasserstoffe:

$$(C, Cl_4) = 21{,}03 \text{ Cal.} \qquad (C_2, Cl_4) = -1{,}15 \text{ Cal.}$$
$$(C, H_4) = 21{,}75 \text{ „} \qquad (C_2, H_4) = -2{,}71 \text{ „}$$

Danach würde sämmtlicher Wasserstoff des Methans oder des Aethylens auf einmal ohne merklichen Wärmewerth gegen Chlor ausgetauscht werden können. Wenn aber nur ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt wird, scheint sich die Sache anders zu verhalten. Es wird angegeben, dass die Bildungswärme des Monochlormethans um ca. 10 Cal., des Dichlormethans um ca. 12 Cal. grösser sei als die Bildungswärme des Methans. Ebenso gross muss der Energieverlust sein, welchen der Eintritt von einem oder von zwei Atomen Chlor an Stelle von Wasserstoff in das Methan hervorbringt. Der Wärmewerth der Substitution würde für das erste H: + 10, für das zweite H: + 2 Cal. betragen; für die letzten beiden H müsste derselbe jedoch negativ sein, um den Verlust wieder auszugleichen, da der Austausch im Ganzen ohne Wärmewerth erfolgt. — Entsprechende Beobachtungen hat man an den Substitutionsproducten des Aethans gemacht. Der Austausch von einem H gegen Cl entwickelt 32 Cal., der Austausch des zweiten, wenn sich Aethylidenchlorid bildet, absorbirt dagegen 4,6 Cal. Die Bildungswärme des Perchloräthans ist nicht bekannt. — Im Durchschnitt ist also der Wärmewerth der Bindung von Chlor an Kohlenstoff etwa ebenso gross als für Wasserstoff; aber neben Wasserstoff, namentlich in den Monosubstitutionsproducten, scheint das Chlor mit grösserem Energieverlust gebunden zu sein. Es folgt daraus, dass die Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe anfangs mehr, bei vorgeschrittener Chlorirung weniger Wärme entwickelt, im Ganzen aber gerade so viel, als der Bildung des gleichzeitig entstandenen Chlorwasserstoffs entspricht.

Die Substitution von Brom oder Jod für Wasserstoff entwickelt weniger Wärme als die Substitution von Chlor, wie nach dem Vergleich der Bildungswärmen von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen im Allgemeinen zu erwarten ist (§. 477). Als Beispiel seien hier die drei entsprechenden Methylverbindungen angeführt:

(C, H_3, Cl)	(C, H_3, Br)	(C, H_3, J)
+ 31,5	+ 20,1	+ 17,2 Cal.

Verwickeltere Verhältnisse müssen sich bezüglich der Aufnahme von Sauerstoff in Kohlenstoffverbindungen ergeben, weil der Sauerstoff sich zwischen die Bestandtheile eines Molecüls einschieben und in verschiedener Weise gebunden werden kann. — Wie in den Oxyden des Kohlenstoffs denkt man sich den Sauerstoff in den Aldehyden und Ketonen gebunden, mit beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom. Man muss daher erwarten, dass die Bildung von Aldehyden und Ketonen durch Aufnahme von Sauerstoff in ungesättigte Kohlenwasserstoffe ungefähr so viel Wärme entwickelt, als die Verbrennung des Kohlenoxyds; denn bei dem ersteren Vorgange wird nebenher noch die doppelte Kohlenstoffbindung in eine einfache verwandelt, was ohne merklichen Wärmewerth vor sich geht (§. 481). Nun findet man den Wärmewerth der Sauerstoffaufnahme, indem man die Verbrennungswärme des betreffenden Kohlenwasserstoffs von der Verbrennungswärme der sauerstoffhaltigen Verbindung abzieht, und es ergiebt sich so z. B. für die Umwandlung von

Aethylen in Acetaldehyd (gasförmig) . .	57,8 Cal.
Propylen in Propionaldehyd (flüssig) . .	72,5 „
Propylen in Aceton (flüssig)	68,5 „

Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds (67,67 Cal.) liegt in der That zwischen diesen Zahlen.

Die Verbrennung von Wasserstoff entwickelt sehr nahe ebenso viel Wärme als die Verbrennung des Kohlenoxyds, wenn sich flüssiges Wasser bildet (68,36 Cal.), etwas weniger, wenn Wasserdampf entsteht (57,8 Cal.). Daher wird auch die Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff und Wasserstoff zugleich, bei der Bildung eines Alkohols z. B., ungefähr dieselbe Wärmemenge erzeugen, wie die Bindung an Kohlenstoff allein. Wenn man sich aber den Alkohol aus einem Kohlenwasserstoff durch Sauerstoffaufnahme entstanden denkt, so muss Wasserstoff und Kohlenstoff getrennt werden, ehe die Bindung des Sauerstoffs eintreten kann. Unter diesen Umständen sollte also weniger Wärme entwickelt werden, weil die Lostrennung des Wasserstoffs Wärme absorbirt, und wirklich folgt aus den Verbrennungswärmen, dass bei der Aufnahme von einem O in einen Kohlenwasserstoff, wenn ein Alkohol entsteht, nur etwa 45 Cal. abgegeben werden. Es ist z. B. der Wärmewerth der Umwandlung von

Methan in Methylalkohol	43,7 Cal.
Aethan in Aethylalkohol	40,0 „
Aethan in Glycol	2 × 43,5 „
Propan in Propylalkohol	44,5 „
Propan in Propylenglycol. . . .	2 × 45,0 „
Propan in Glycerin	4 × 50,5 „

Während demnach der Sauerstoff in Aldehyden und Alkoholen mit annähernd gleich grossem Energieverlust gebunden angenommen werden kann, wird entschieden weniger Wärme abgegeben, wenn ein Sauerstoffatom gleichzeitig mit zwei Kohlenstoffatomen in Verbindung tritt, wie z. B. in dem Aethylenoxyd oder in den Aethern. Der

schied in der Constitution des Aldehyds und des Aethylenoxyds wird durch die Formeln ausgedrückt:



Diesem Unterschiede entspricht eine Differenz der Verbrennungswärmen von 32 Cal. zu Gunsten des Aethylenoxyds. Die Umwandlung des Aethylenoxyds in Aldehyd, die im Wesentlichen nur darauf beruht, dass das Sauerstoffatom von einem Kohlenstoffatom getrennt und ganz mit dem anderen verbunden wird, muss demnach 32 Cal. entwickeln. — Dieselbe Erscheinung findet man an den Aethern, zu denen ja das Aethylenoxyd auch zu rechnen ist. Die Verbrennungswärme der Aether ist grösser (die Bildungswärme also kleiner) als die Verbrennungswärme der isomeren Alkohole oder Säuren, in deren Molecül nicht zwei Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom verbunden sind, z. B.:

	Verbrennungswärme
Ameisensäuremethyläther, $CHO-O-CH_3$ . .	251,8 Cal.
Essigsäure, C_2H_3-O-H	210,3 „
Essigsäureäthyläther, $C_2H_3O-O-C_2H_5$ . .	553,8 „
Buttersäure, C_4H_7O-OH	496,9 „
Methyläther, CH_3-O-CH_3	344,2 „
Aethylalkohol, C_2H_5-O-H	330,4 „

Wenn ein Aether aus einem Alkohol und einer organischen Säure sich bildet, so werden zwei Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom verbunden, welches vorher mit Kohlenstoff und mit Wasserstoff in Verbindung war. Dem entsprechend absorbirt der Vorgang in der Regel Wärme, in Uebereinstimmung mit den zuvor erwähnten Thatsachen. Die Summe der Verbrennungswärme von Alkohol und Säure ist fast überall grösser gefunden worden, als die Verbrennungswärme des Aethers (und des Wassers, die gleich Null ist), z. B.:

	Verbrennungswärme
Ameisensäure	69,0 Cal.
Methylalkohol	169,8 „
Summe . . .	238,8 Cal.
Ameisensäuremethyläther . . .	251,8 „
Essigsäure	210,3 Cal.
Aethylalkohol	330,4 „
Summe . . .	540,7 Cal.
Essigsäureäthyläther	553,8 „
Valeriansäure	656,8 Cal.
Aethylalkohol	330,4 „
Summe . . .	987,2 Cal.
Valeriansäureäthyläther . . .	1018,5 „

Die Bildungswärme isomerer Kohlenstoffverbindungen kann nach dem Vorangehenden ungleich sein, wenn Sauerstoffatome in

verschiedener Art gebunden sind, wie in Aldehyd und Aethylenoxyd, oder wenn mehrfache Kohlenstoffbindungen in verschiedener Anzahl vorhanden sind, wie in Benzol und Dipropargyl. Die letztere Ursache bedingt z. B. auch die ungleiche Bildungswärme des Allylalkohols, $H_2C{=}CH{-}CH_2OH$, und des Acetons, $CH_3{-}CO{-}CH_3$. Die Verbrennungswärmen beider Verbindungen sind: für Allylalkohol 442,6 Cal., für Aceton 424,0 Cal. Der Unterschied von 18,6 Cal. rührt daher, dass die Bildungswärme des Allylalkohols mit doppelter Kohlenstoffbindung kleiner ist, als die Bildungswärme des Acetons mit einfachen Kohlenstoffbindungen und anderer Verkettung des Sauerstoffs.

Wenig verschiedene oder gleiche Bildungswärme scheinen dagegen diejenigen isomeren Verbindungen zu haben, in deren Molecül nur die Kohlenstoffatome in verschiedener Weise verkettet sind, bei gleicher Anzahl der einfachen und mehrfachen Bindungen. Nach den bisherigen Bestimmungen wenigstens muss die Verbrennungswärme des Propyl- und Isopropylalkohols, des Trimethylcarbinols und Isobutylalkohols, verschiedener Amylalkohole, ferner des Propionaldehyds und des Acetons u. A. als merklich gleich gross betrachtet werden. Diese isomeren Verbindungen haben demnach auch gleich grosse Bildungswärme.

Noch manche andere Kohlenstoffverbindungen und deren Reactionen sind calorimetrisch untersucht worden, jedoch ohne dass sich bis jetzt befriedigende allgemeinere Resultate ergeben hätten. Das Gesagte muss daher genügen, um die Richtungen anzudeuten, in welchen man mit einigem Erfolge vorzudringen versucht hat.

Zusammenhang zwischen dem Wärmewerth und dem Verlauf chemischer Vorgänge.

483. Wir haben nun gesehen, dass die Bildungswärme von der Natur der verbundenen Elemente, von dem Zustande und der Form der Verbindungen und von der Art der Bindung der Atome abhängig erscheint. Aber dieselben Umstände bedingen die chemischen Eigenschaften, die Zersetzungen und Umsetzungen, welche eine Verbindung erleiden, und die Widerstände, welche sie zersetzenden Einflüssen chemischer und physikalischer Art entgegenstellen kann. Die Bildungswärme muss aus diesem Grunde zu den chemischen Eigenschaften in naher Beziehung stehen. Die Art dieses Zusammenhanges ergiebt sich unmittelbar aus der Bedeutung der Bildungswärme.

Wenn die Bildungswärme keine Energiedifferenz nicht chemischen Ursprungs enthält, stellt dieselbe das Aequivalent der Arbeit dar, welche die chemischen Kräfte bei der Entstehung der Verbindung aus den Elementen leisten; sie misst also, unter derselben Voraussetzung, auch den Arbeitsaufwand, der bei der Zerlegung der Verbindung nöthig sein würde, um jene Kräfte zu überwinden. Je grösser aber dieser Aufwand ist, desto schwieriger wird im Allgemeinen die Zerlegung zu bewerkstelligen sein. Mit der Grösse der Bildungswärme wird demnach unter sonst gleichen Umständen die Beständigkeit der chemischen Verbindungen zunehmen.

Als Merkmal grösserer Beständigkeit kann es angesehen werden, wenn eine Verbindung höhere Temperatur ohne Zersetzung auszuhalten vermag (§. 371). Durch Erhitzen werden freilich die chemischen Verbindungen nicht immer in ihre Elemente, sondern häufig nur in einfacher zusammengesetzte Bestandtheile zerlegt. In solchem Falle kann auch nicht die ganze Bildungswärme, sondern nur der Wärmewerth der Bildung aus den Zersetzungsproducten mit der Beständigkeit verglichen werden. Nach diesem Maassstabe aber ist an zahlreichen Beispielen unverkennbar, dass Verbindungen mit grösserer Bildungswärme im Allgemeinen beständiger sind, namentlich wenn man analoge Verbindungen verwandter Elemente vergleicht, für welche sonstige Einflüsse auf die Beständigkeit gleich angenommen werden dürfen.

Jodwasserstoff zersetzt sich bei nicht sehr hoher Temperatur in seine Elemente, Bromwasserstoff schwieriger, Chlorwasserstoff selbst bei den höchsten Temperaturen nur spurenweise; die wechselnde Beständig-

keit entspricht der zunehmenden Bildungswärme. — Wasserdampf erfordert grösste Hitze, um sich theilweise in seine Elemente zu zerlegen, Schwefelwasserstoff dagegen mit bedeutend kleinerer Bildungswärme wird leicht durch Wärme zerstört. — An Wasserstoffverbindungen von verschiedenem Typus ist jedoch dieselbe Beziehung nicht immer erkennbar. Die Bildungswärme des Methans z. B. ist für ein H etwa ebenso gross als von Bromwasserstoff; aber die Beständigkeit des Methans ist grösser, mindestens so gross als diejenige des Chlorwasserstoffs (§. 477).

Die Zersetzbarkeit des Stickstoffpentoxydes und die Beständigkeit des Phosphorpentoxydes stehen im Einklang mit dem grossen Unterschiede ihrer Bildungswärmen; zwischen beide stellt sich Arsenpentoxyd sowohl nach seiner Beständigkeit als nach der Grösse seiner Bildungswärme. — Unter den Metalloxyden werden nur einige wenige mit kleinerer Bildungswärme durch Hitze zersetzt. Die Metalloxyde haben in der Regel grössere Bildungswärme als die Oxyde der Metalloide, und dem entsprechend sind die letzteren, namentlich die höheren Oxydstufen, durch Hitze zersetzbar, während die Mehrzahl der Metalloxyde sehr beständig ist. — Im Allgemeinen sind alle diejenigen Oxyde in den gewöhnlich erreichbaren hohen Temperaturen beständig, deren Bildungswärme mehr als 40 bis 50 Cal. für ein O beträgt. An dieser Grenze zeigen sich freilich Unregelmässigkeiten, welche die Beständigkeit auch noch von anderen Umständen abhängig erscheinen lassen. Quecksilberoxydul hat nahe die gleiche Bildungswärme (42,2) wie Thalliumoxydul, und etwas grössere wie Kupferoxydul (40,8); aber trotzdem wird nur das erstere durch Hitze in Metall und Sauerstoff gespalten (§. 477).

Die Hydroxyde der alkalischen Erdmetalle, die in chemischer Beziehung so sehr ähnlich sind, werden durch Hitze in wasserfreies Oxyd und Wasser gespalten bei ungleicher Temperatur; Magnesiumhydroxyd zerlegt sich schon bei relativ niedrigem Wärmegrade, und Calciumhydroxyd bei Rothgluth, während Strontium- und Baryumhydroxyd bedeutend höhere Temperatur zur Zersetzung erfordern. Ganz entsprechend nimmt der Wärmewerth der Hydratbildung vom Magnesium zum Baryum mit steigendem Atomgewichte zu (§. 478). — Die Carbonate und die Nitrate des Bleies, des Calciums, Strontiums und Baryums werden durch Erhitzen in ähnlicher Weise zersetzt (in Metalloxyd und CO_2, resp. O und NO_2). Die Zersetzung erfolgt bei verschiedener Temperatur. Die Bleiverbindungen sind am wenigsten beständig, beständiger die Verbindungen des Calciums, und am beständigsten die des Strontiums und Baryums. In derselben Folge ordnen sich diese Verbindungen nach der Grösse ihrer Bildungswärmen (von den Zersetzungsproducten ausgehend):

R	(RO, CO_2)	(RO, O, NO_2)
Pb	22,6 Cal.	59,2 Cal.
Ca	42,5 „	75,7 „
Sr	55,8 „	95,4 „
Ba	62,2 „	106,0 „

Das letzt erwähnte Beispiel zeigt zugleich wieder, dass neben der Bildungswärme noch andere Umstände auf die Beständigkeit Einfluss haben. Die Nitrate werden bei niedrigeren Temperaturen zersetzt als die Carbonate, obgleich die Bildung der Nitrate von den Zersetzungsproducten aus mehr Wärme entwickelt. — Aehnliches findet man noch in vielen Fällen. Die Beständigkeit entsprechender Oxyde und Chloride desselben Elementes verhält sich in der Regel wie die Grösse der Bildungswärmen (§. 477). Bei den Nichtmetallen haben die Oxyde grössere Bildungswärme und grössere Beständigkeit. Bei den Metallen dagegen haben die Chloride grössere Bildungswärme, und dem entsprechend sind manche Metallchloride beständig, wo die Oxyde zersetzt werden, z. B. bei Quecksilber und Silber. Aber abweichend von der Regel wird z. B. Kupferchlorid durch starkes Erhitzen in Chlorür und freies Chlor gespalten, während Kupferoxyd dieselbe Zersetzung nicht erleidet, obgleich die Lostrennung des Sauerstoffs in äquivalenter Menge weniger Energieaufwand erfordern würde. — Aehnliche Ausnahmen zeigen sich auch beim Vergleich der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. Trotz kleinerer Bildungswärme sind manche Sulfide beständiger als die entsprechenden Oxyde, z. B. bei Quecksilber und Silber.

Am unbeständigsten sollten Verbindungen mit negativer Bildungswärme sein, deren Zersetzung gar keine Zufuhr von Energie erfordert. In der That werden auch die meisten dieser Verbindungen leicht durch Erhitzen oder schon durch mechanischen Anstoss zerlegt. Aber auch hier findet man Ausnahmen. Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd oder auch Cyangas sind trotz ihrer negativen Bildungswärme mindestens so beständig als z. B. Ammoniak mit positiver Bildungswärme, und Acetylen, welches sich unter beträchtlicher Wärmeabsorption bildet, wird selbst in sehr hoher Temperatur nicht in seine Bestandtheile zerlegt.

Grössere positive Bildungswärme erscheint nach vielen Erfahrungen in Uebereinstimmung mit der theoretischen Vorstellung als eine Bedingung grösserer Beständigkeit gegen Hitze; allein bei gleicher Bildungswärme ist die Beständigkeit nicht nothwendig gleich, und grosse Beständigkeit kann sich auch bei kleiner oder sogar bei negativer Bildungswärme finden. Die Beständigkeit hängt demnach nicht allein von der Grösse des zur Zersetzung nöthigen Energieaufwandes ab, sondern auch von Umständen anderer Art, von der Constitution und von der Natur der Bestandtheile, welche die Zersetzung erleichtern oder erschweren und verhindern können.

484. Wenn eine Verbindung durch chemische Einwirkung anderer Stoffe zersetzt wird, so entstehen immer neben etwa ausgeschiedenen Elementen neue Verbindungen, und die meisten Elemente selbst können als Verbindungen angesehen werden, insofern ihre Molecüle aus mehreren Atomen zusammengesetzt sind. Man kann daher ganz allgemein aussprechen, dass bei jeder chemischen Reaction einerseits Arbeit aufgewendet werden muss zur Ueberwindung der Kräfte, welche die ursprünglich bestehenden Verbindungen zusammenhalten, — andererseits Arbeit geleistet wird von den Kräften, welche die neuen Verbindungen herzustellen streben (vergl. §. 366). Von dem Ueberschusse der geleisteten oder aufgewendeten Arbeit wird der Verlauf der Reaction

abhängig sein. Dieser Ueberschuss wird aber gemessen durch die Differenz der Bildungswärmen der Stoffe, die vor und nach der Reaction vorhanden sind, oder durch die Reactionswärme (§. 426), welche nach §. 436 gleich jener Differenz sein muss.

Grosse positive Reactionswärme zeigt einen beträchtlichen Ueberschuss derjenigen Arbeit an, welche die chemischen Kräfte zu leisten vermögen. Man findet dieselbe, wie zu erwarten, vorwiegend bei chemischen Processen, die rasch und heftig verlaufen, z. B. bei Verbrennungen. Dagegen wird in der Regel eine Verbindung um so weniger sicher und leicht von chemischen Reagentien angegriffen, je kleiner der Wärmewerth der zu erwartenden Reaction ist, wie manche im Folgenden erwähnte Beispiele beweisen werden. Doch mag gleich hier gesagt sein, dass auch diese Beziehungen nicht ohne Ausnahme gelten, weil eben der Widerstand einer Verbindung gegen chemische Einwirkung, wie gegen Hitze, nicht von der Grösse der zu leistenden Arbeit allein, sondern auch von der Natur der betreffenden Stoffe abhängt.

Wichtiger ist die Unterscheidung der Reactionen mit positivem und negativem Wärmewerthe. Positive Reactionswärme zeigt an, dass die zwischen den Atomen und Molecülen thätigen Kräfte im Ganzen Arbeit geleistet haben. Die chemische Energie des Systems der reagirenden Stoffe hat sich vermindert und als Aequivalent kommt Wärme zum Vorschein (§. 421). Negative Reactionswärme dagegen beweist, dass die chemische Energie des Systems im Ganzen zugenommen hat. Die als Wärme verschwundene Energie ist zur Ueberwindung der Kräfte aufgewendet worden, welche sich der stattgehabten Veränderung widersetzten. Nun geht das Streben der thätigen Kräfte in jedem Falle dahin, Arbeit zu leisten, d. h. also, exothermische Veränderungen zu Stande zu bringen. Reactionen mit positivem Wärmewerth gehen im Sinne dieses Strebens vor sich; man kann daher auch immer annehmen, dass dieselben durch jene Kräfte allein verursacht seien. Bei endothermischen Reactionen aber müssen, ausser den Kräften, welche zwischen den Atomen und Molecülen thätig sind, noch andere Ursachen mitwirken, um den Widerstand dieser Kräfte zu überwinden. Man kann demnach an dem Vorzeichen der Reactionswärme erkennen, ob solche Ursachen bei chemischen Vorgängen betheiligt sind oder nicht.

Man hat früher die chemischen Vorgänge alle ausschliesslich durch die Wirksamkeit der chemischen Verwandtschaft zu erklären versucht (§. 387) und dem entsprechend hat man vielfach angenommen, dass alle chemischen Vorgänge von Wärmeentwickelung begleitet seien. Die Erfahrung lehrt aber, wie im Folgenden gezeigt werden wird, dass es wohl auch chemische Vorgänge giebt, bei welchen Wärme absorbirt wird. Doch scheint es, dass nur unter beschränkten Umständen andere Ursachen auf den Verlauf chemischer Reactionen entscheidend einwirken, so dass derselbe gegen den Sinn der chemischen Kräfte ausfällt. Denn die bei weitem grössere Mehrzahl aller chemischen Vorgänge ist exothermisch, und gewöhnlich treten solche Reactionen nicht ein, welche Wärme absorbiren würden. Die Kenntniss der Reactionswärmen, oder der Bildungswärmen aller betheiligten Verbindungen, welche die Reactionswärme nach Sinn und Grösse zu berechnen gestatten, lässt daher mit

Das letzt erwähnte Beispiel zeigt zugleich wieder, dass neben der Bildungswärme noch andere Umstände auf die Beständigkeit Einfluss haben. Die Nitrate werden bei niedrigeren Temperaturen zersetzt als die Carbonate, obgleich die Bildung der Nitrate von den Zersetzungsproducten aus mehr Wärme entwickelt. — Aehnliches findet man noch in vielen Fällen. Die Beständigkeit entsprechender Oxyde und Chloride desselben Elementes verhält sich in der Regel wie die Grösse der Bildungswärmen (§. 477). Bei den Nichtmetallen haben die Oxyde grössere Bildungswärme und grössere Beständigkeit. Bei den Metallen dagegen haben die Chloride grössere Bildungswärme, und dem entsprechend sind manche Metallchloride beständig, wo die Oxyde zersetzt werden, z. B. bei Quecksilber und Silber. Aber abweichend von der Regel wird z. B. Kupferchlorid durch starkes Erhitzen in Chlorür und freies Chlor gespalten, während Kupferoxyd dieselbe Zersetzung nicht erleidet, obgleich die Lostrennung des Sauerstoffs in äquivalenter Menge weniger Energieaufwand erfordern würde. — Aehnliche Ausnahmen zeigen sich auch beim Vergleich der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. Trotz kleinerer Bildungswärme sind manche Sulfide beständiger als die entsprechenden Oxyde, z. B. bei Quecksilber und Silber.

Am unbeständigsten sollten Verbindungen mit negativer Bildungswärme sein, deren Zersetzung gar keine Zufuhr von Energie erfordert. In der That werden auch die meisten dieser Verbindungen leicht durch Erhitzen oder schon durch mechanischen Anstoss zerlegt. Aber auch hier findet man Ausnahmen. Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd oder auch Cyangas sind trotz ihrer negativen Bildungswärme mindestens so beständig als z. B. Ammoniak mit positiver Bildungswärme, und Acetylen, welches sich unter beträchtlicher Wärmeabsorption bildet, wird selbst in sehr hoher Temperatur nicht in seine Bestandtheile zerlegt.

Grössere positive Bildungswärme erscheint nach vielen Erfahrungen in Uebereinstimmung mit der theoretischen Vorstellung als eine Bedingung grösserer Beständigkeit gegen Hitze; allein bei gleicher Bildungswärme ist die Beständigkeit nicht nothwendig gleich, und grosse Beständigkeit kann sich auch bei kleiner oder sogar bei negativer Bildungswärme finden. Die Beständigkeit hängt demnach nicht allein von der Grösse des zur Zersetzung nöthigen Energieaufwandes ab, sondern auch von Umständen anderer Art, von der Constitution und von der Natur der Bestandtheile, welche die Zersetzung erleichtern oder erschweren und verhindern können.

484. Wenn eine Verbindung durch chemische Einwirkung anderer Stoffe zersetzt wird, so entstehen immer neben etwa ausgeschiedenen Elementen neue Verbindungen, und die meisten Elemente selbst können als Verbindungen angesehen werden, insofern ihre Molecüle aus mehreren Atomen zusammengesetzt sind. Man kann daher ganz allgemein aussprechen, dass bei jeder chemischen Reaction einerseits Arbeit aufgewendet werden muss zur Ueberwindung der Kräfte, welche die ursprünglich bestehenden Verbindungen zusammenhalten, — andererseits Arbeit geleistet wird von den Kräften, welche die neuen Verbindungen herzustellen streben (vergl. §. 366). Von dem Ueberschusse der geleisteten oder aufgewendeten Arbeit wird der Verlauf der Reaction

abhängig sein. Dieser Ueberschuss wird aber gemessen durch die Differenz der Bildungswärmen der Stoffe, die vor und nach der Reaction vorhanden sind, oder durch die Reactionswärme (§. 426), welche nach §. 436 gleich jener Differenz sein muss.

Grosse positive Reactionswärme zeigt einen beträchtlichen Ueberschuss derjenigen Arbeit an, welche die chemischen Kräfte zu leisten vermögen. Man findet dieselbe, wie zu erwarten, vorwiegend bei chemischen Processen, die rasch und heftig verlaufen, z. B. bei Verbrennungen. Dagegen wird in der Regel eine Verbindung um so weniger sicher und leicht von chemischen Reagentien angegriffen, je kleiner der Wärmewerth der zu erwartenden Reaction ist, wie manche im Folgenden erwähnte Beispiele beweisen werden. Doch mag gleich hier gesagt sein, dass auch diese Beziehungen nicht ohne Ausnahme gelten, weil eben der Widerstand einer Verbindung gegen chemische Einwirkung, wie gegen Hitze, nicht von der Grösse der zu leistenden Arbeit allein, sondern auch von der Natur der betreffenden Stoffe abhängt.

Wichtiger ist die Unterscheidung der Reactionen mit positivem und negativem Wärmewerthe. Positive Reactionswärme zeigt an, dass die zwischen den Atomen und Molecülen thätigen Kräfte im Ganzen Arbeit geleistet haben. Die chemische Energie des Systems der reagirenden Stoffe hat sich vermindert und als Aequivalent kommt Wärme zum Vorschein (§. 421). Negative Reactionswärme dagegen beweist, dass die chemische Energie des Systems im Ganzen zugenommen hat. Die als Wärme verschwundene Energie ist zur Ueberwindung der Kräfte aufgewendet worden, welche sich der stattgehabten Veränderung widersetzten. Nun geht das Streben der thätigen Kräfte in jedem Falle dahin, Arbeit zu leisten, d. h. also, exothermische Veränderungen zu Stande zu bringen. Reactionen mit positivem Wärmewerth gehen im Sinne dieses Strebens vor sich; man kann daher auch immer annehmen, dass dieselben durch jene Kräfte allein verursacht seien. Bei endothermischen Reactionen aber müssen, ausser den Kräften, welche zwischen den Atomen und Molecülen thätig sind, noch andere Ursachen mitwirken, um den Widerstand dieser Kräfte zu überwinden. Man kann demnach an dem Vorzeichen der Reactionswärme erkennen, ob solche Ursachen bei chemischen Vorgängen betheiligt sind oder nicht.

Man hat früher die chemischen Vorgänge alle ausschliesslich durch die Wirksamkeit der chemischen Verwandtschaft zu erklären versucht (§. 387) und dem entsprechend hat man vielfach angenommen, dass alle chemischen Vorgänge von Wärmeentwickelung begleitet seien. Die Erfahrung lehrt aber, wie im Folgenden gezeigt werden wird, dass es wohl auch chemische Vorgänge giebt, bei welchen Wärme absorbirt wird. Doch scheint es, dass nur unter beschränkten Umständen andere Ursachen auf den Verlauf chemischer Reactionen entscheidend einwirken, so dass derselbe gegen den Sinn der chemischen Kräfte ausfällt. Denn die bei weitem grössere Mehrzahl aller chemischen Vorgänge ist exothermisch, und gewöhnlich treten solche Reactionen nicht ein, welche Wärme absorbiren würden. Die Kenntniss der Reactionswärmen, oder der Bildungswärmen aller betheiligten Verbindungen, welche die Reactionswärme nach Sinn und Grösse zu berechnen gestatten, lässt daher mit

grosser Wahrscheinlichkeit vorhersehen, ob eine Reaction eintreten wird oder nicht. In welchem Umfange dies zutrifft, soll zunächst eingehend dargelegt werden.

485. Die tägliche Beobachtung im Laboratorium lehrt, dass die meisten und häufigsten der Reactionen, die bei gewöhnlicher Temperatur eintreten, von Wärmeentwickelung begleitet sind, und durch calorimetrische Messungen wird dieselbe Erfahrung ausgedehnt auf die Reactionen, die in höherer Temperatur stattfinden, oder die wegen der Kleinheit der Temperaturänderung nicht unmittelbar als exothermisch erkannt werden. Die Neutralisation, die Oxydation, die Einwirkung von Chlor auf einfache und zusammengesetzte Stoffe, die Einwirkung von Wasser, wenn nicht die negative Lösungswärme überwiegt, und zahllose mehr vereinzelte Reactionen der organischen und anorganischen Chemie sind alle exothermisch. Man hat mit Fleiss in ausserordentlich grosser Anzahl die Reactionen zusammengetragen, die unter Wärmeentwickelung verlaufen. Dadurch wird freilich nicht die unleugbare Thatsache entkräftet, dass es auch in kleinerer Anzahl endothermisch chemische Vorgänge giebt, und man darf keineswegs als Grundsatz hinstellen, wie es wohl versucht worden ist, dass alle chemischen Reactionen exothermisch sein müssen. Aber allerdings tritt schon an dem Zahlenverhältnisse der exothermischen und endothermischen Vorgänge klar zu Tage, dass der Eintritt derjenigen Reactionen, welche Wärme entwickeln, mit bedeutend grösserer Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist.

Noch deutlicher zeigt sich jedoch die beträchtlich grössere Wahrscheinlichkeit der exothermischen Reactionen durch eine Reihe sehr auffallender Erscheinungen, wenn man entsprechende Reactionen zwischen analogen Verbindungen verschiedener ähnlicher Elemente vergleicht, deren Wärmewerth berechnet werden kann. Von solchen Reactionen treten mit ganz wenigen Ausnahmen nur diejenigen wirklich ein, welche exothermisch sind; die anderen finden nicht statt, oder sie verlaufen im entgegengesetzten Sinne wieder unter Wärmeentwickelung.

486. Die Bildung der Oxyde, Hydroxyde und Salze verschiedener Metalle geschieht nur, wenn auf dem eingeschlagenen Wege Wärme entwickelt wird.

Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur stürmisch das Wasser und bilden unter starker Erhitzung lösliche Hydroxyde. Der Wärmewerth dieser Reactionen, für je ein Moleculargewicht des ausgeschiedenen Wasserstoffs, beträgt zwischen 98,8 Cal. bei Lithium und 80,8 Cal. bei Calcium. — Unter den übrigen Metallen bildet nur noch das Thallium ein lösliches Hydroxyd. Die Bildung desselben aus Metall, Sauerstoff und Wasser würde unter Entwickelung von $(Tl_2, O, Aq) = 39{,}2$ Cal. vor sich gehen, während die Zersetzung von einem Moleculargewicht Wasser 68,4 Cal. erfordert. Die Wasserzersetzung durch Thallium müsste daher $68{,}4 - 39{,}2 = 29{,}2$ Cal. absorbiren; sie findet aber in der That nicht statt.

Den Wärmewerth der Einwirkung anderer Metalle auf Wasser kann man gleichfalls aus der Bildungswärme der entstehenden Hydroxyde berechnen, indem man von derselben die Bildungswärme des zersetzten

Wassers abzieht. Nun ist die Bildungswärme der Hydroxyde grösser als diejenige des Wassers bei Magnesium [(Mg, O, H_2O) = 148,9)], bei Aluminium [$(Al_2, O_3, H_2O) = 3 \times 129,6$], bei Mangan [$(Mn, O, H_2O) = 94,8$] und bei Zink [$(Zn, O, H_2O)$ = 82,7 Cal.]. Diese vier Metalle können das Wasser unter Wärmeentwickelung zersetzen, die bei Magnesium 80,5 Cal. (so viel wie bei Calcium) und bei Zink 14,3 Cal. betragen würde. Die Reaction findet wirklich statt, wenn auch nur langsamer als bei den zuerst genannten Metallen, zum Theil wahrscheinlich deshalb, weil die Einwirkung durch das entstehende unlösliche Hydroxyd erschwert wird. Magnesium als Amalgam entwickelt stürmisch Wasserstoff und sehr fein vertheiltes Zink zersetzt das Wasser gleichfalls deutlich wahrnehmbar. Da der Wärmewerth der Wasserzersetzung durch Zink beträchtlich kleiner ist als z. B. durch Calcium, so konnte man erwarten, dass dieselbe weniger leicht erfolge.

Alle anderen Metalle zersetzen flüssiges Wasser nicht; bei allen würde auch diese Zersetzung Wärme absorbiren, da die Bildungswärme der entstehenden Hydroxyde oder Oxyde kleiner ist als die Bildungswärme des zersetzten Wassers. Der Unterschied ist aber bei einigen Metallen nur sehr gering. Es ist z. B. die Bildungswärme der Oxydulhydrate von Eisen (Fe, O, H_2O) = 68,3, von Kobalt (Co, O, H_2O) = 63,4, von Nickel (Ni, O, H_2O) = 60,8, von Cadmium (Cd, O, H_2O) = 65,7, von Zinn (Sn, O, H_2O) = 68,1 Cal. Die Zersetzung des flüssigen Wassers durch Eisen oder durch Zinn würde daher kaum merkliche Wärmezufuhr erfordern, die Zersetzung durch Nickel nur 7,6 Cal. Nun beträgt die Bildungswärme des Wasserdampfes 10,4 Cal. weniger, als diejenige des flüssigen Wassers. Daher kann Wasserdampf durch jene fünf Metalle unter Wärmeentwickelung zersetzt werden; dieselben oxydiren sich auch wirklich in höherer Temperatur auf Kosten von Wasserdampf.

Blei, Kupfer, Quecksilber und die edlen Metalle vermögen auch das Wasser als Dampf nicht zu zersetzen; die Bildungswärme ihrer Oxyde ist kleiner, als die Bildungswärme des Wasserdampfes (58,0 Cal.). Der Unterschied beträgt schon bei dem Blei, wo er am kleinsten ist, 8 Cal., bei dem Kupfer, wenn Oxydul entsteht, 17 Cal., und bei den übrigen Metallen noch mehr. — Die angegebenen Wärmemengen müssten absorbirt werden, wenn Wasserdampf zersetzt würde. Dieselben Wärmemengen müssen sich dagegen entwickeln, wenn umgekehrt die betreffenden Metalloxyde durch Wasserstoff reducirt werden. Man weiss, dass diese Reduction der Oxyde von Blei, Kupfer, Quecksilber und den edlen Metallen möglich ist. Die Metalloxyde mit grösserer Bildungswärme dagegen (vom Zinkoxyd an) werden durch Wasserstoff nicht angegriffen. — Die beobachteten Erscheinungen lassen sich demnach alle voraussehen, wenn man annimmt, dass nur exothermische Reactionen wirklich eintreten. Doch muss zugleich hinzugefügt werden, dass Ausnahmen nicht fehlen. Bei Eisen, Kobalt und Nickel beobachtet man sowohl Zersetzung des Wasserdampfes durch die Metalle als auch Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff, obgleich doch nur eine dieser beiden entgegengesetzten Reactionen exothermisch sein kann.

Zu ganz entsprechenden Resultaten führt die Vergleichung der Bildungswärme von Metallchloriden und von Chlorwasserstoff. Die Bildungswärme des gasförmigen Chlorwasserstoffs beträgt 22,0 Cal., und

die Bildungswärme der meisten Metallchloride ist, bezogen auf gleiche Chlormenge, *grösser* als dieser Werth. Im Einklang mit dieser Thatsache bilden die meisten Metalle Chloride durch Zersetzung von gasförmigem Chlorwasserstoff. Der Wärmewerth dieser Zersetzung wäre am kleinsten für Silber (7.4 Cal. bei gewöhnlicher Temperatur), und dieses Metall macht wieder insofern eine Ausnahme von der Regel, als die Zersetzung des Chlorwasserstoffs bei der hohen Temperatur, bei welcher sie eintritt, auch *umgekehrt* werden kann: durch einen Ueberschuss von Wasserstoff wird Silberchlorid zu Metall reducirt, unter Wärmeabsorption. — Die Bildungswärme der Chloride des Goldes und der Platinmetalle ist kleiner als 22 Cal. für ein Cl. Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs durch diese Metalle wäre endothermisch; sie findet aber nicht statt.

Die Bildungswärme einer *verdünnten wässerigen Lösung* von Chlorwasserstoff ist um die Lösungswärme (17.3 Cal.) grösser als die Bildungswärme des gasförmigen Chlorwasserstoffs. Die Zersetzung der Lösung erfordert also grösseren Energieaufwand; sie müsste daher für mehrere Metalle endothermisch sein, welche gasförmigen Chlorwasserstoff unter Wärmeentwickelung zersetzen. Zu dem Gold und den Platinmetallen gesellen sich noch Silber, Quecksilber, Kupfer, Thallium und Blei, wenn verdünnte Chlorwasserstoffsäure in Betracht kommt; die Zersetzung dieser Säure durch jene Metalle wäre endothermisch und tritt *nicht* ein. — Die Bildungswärme der Chlorwasserstofflösung ist aber mit der *Concentration* veränderlich; sie beträgt für sehr *grosse Verdünnung* 39.3 Cal., für eine *gesättigte Lösung* dagegen etwa 4.8 Cal. weniger, oder 34.5 Cal. Nun ist die Bildungswärme des gelösten Bleichlorids ($\frac{1}{2}$ Pb, Cl_2, Aq) = 37.9 Cal., d. i. *mehr* als die Bildungswärme der concentrirten Säure. In der concentrirten Säure kann sich daher Blei unter Wasserstoffentwickelung *exothermisch* auflösen, eine Reaction, welche wirklich beobachtet wird. — Auch Kupfer löst sich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, indem Wasserstoff ausgeschieden und Kupferchlorür gebildet wird, obgleich die Bildungswärme des *festen* Kupferchlorürs ($\frac{1}{2}$ (Cu_2, Cl_2) = 32.9 Cal.) kleiner als 34.5 ist. Ob diese Reaction zu den ausnahmsweise endothermischen gehört, oder ob etwa dadurch, dass das Kupferchlorür in der concentrirten Säure gelöst bleibt, der Ausfall an Energie gedeckt wird, muss durch Versuche noch entschieden werden.

Die Auflösung eines Metalles in einer verdünnten Säure unter Wasserstoffentwickelung kann man sich zusammengesetzt denken aus der *Zersetzung des Wassers* durch das Metall und darauf folgender *Neutralisation* des gebildeten Hydroxydes oder Oxydes durch die Säure. Daraus geht hervor, dass die Auflösung desselben Metalles in Chlorwasserstoff oder in Salpetersäure (unter Wasserstoffentwickelung) gleichen Wärmewerth haben muss, wegen der gleichen Neutralisationswärme beider Säuren. Man müsste daher erwarten, dieselben Unterschiede in dem *Verhalten der Metalle* gegen Salpetersäure wie gegen Chlorwasserstoffsäure zu finden, wenn wirklich der gleiche chemische Process eintreten könnte. Allein bei der Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure wird nicht Wasserstoff abgeschieden; vielmehr löst sich das Metall, indem ein Theil der Salpetersäure reducirt wird, und dadurch ändert sich zugleich beträchtlich der Wärmewerth der Reaction. Man kann sich wieder zum besseren Verständniss vorstellen, dass zunächst Wasserstoff entwickelt

werde, welcher jedoch sogleich weiter auf die Salpetersäure einwirke. Der Wärmewerth des ganzen Vorganges erscheint alsdann zusammengesetzt aus dem Wärmewerthe der Auflösung unter Wasserstoffentwickelung, der ebenso gross ist als für Chlorwasserstoffsäure, und dem Wärmewerth der Reduction von Salpetersäure durch freien Wasserstoff, der verschieden gross ist, je nach den Producten der Reduction. Durch Einwirkung von einem Moleculargewicht Wasserstoff auf verdünnte Salpetersäure werden z. B. entwickelt:

37,3	Cal.,	wenn	Hydroxylamin	entsteht,
44,0	„	„	Stickoxyd	„
44,1	„	„	Ammoniak	„
49,5	„	„	Stickstoffperoxyd	„
56,5	„	„	Stickstoffoxydul	„
62,4	„	„	freier Stickstoff	„

Die Auflösung z. B. von einem Atomgewicht Zink, welche in Chlorwasserstoffsäure 34,2 Cal. entwickelt, würde daher in Salpetersäure 78,3 Cal. erzeugen, wenn gleichzeitig Ammoniak sich bildete, oder gar 96,6 Cal., wenn Stickstoff frei würde.

Die beträchtliche Vermehrung der Reactionswärme durch die Zersetzung der Salpetersäure macht die Auflösung in dieser Säure für manche Metalle exothermisch, welche sich in Chlorwasserstoff nur unter Wärmeabsorption lösen könnten, und dem entsprechend löst die Salpetersäure Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber, die von verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen werden. Der Wärmewerth der Auflösung dieser Metalle unter Wasserstoffentwickelung würde betragen für Blei — 0,29, für Kupfer — 15,9, für Quecksilber — 31,3, für Silber — 51,6 Cal. In Wahrheit entsteht aber statt Wasserstoff Stickstoffoxyd und Stickstoff, wodurch 44,0 bis 62,4 Cal. hinzukommen, die den ganzen Process für die drei erstgenannten Metalle jedenfalls exothermisch machen. Die Auflösung des Silbers kann jedoch nur exothermisch sein, wenn überwiegend freier Stickstoff entsteht, oder wenn eine concentrirtere Säure angewendet wird, als bei Berechnung obiger Werthe angenommen ist.

Man weiss, dass Metalle oftmals durch andere aus ihren Verbindungen verdrängt werden können; diese Verdrängung ist stets exothermisch, sei es dass sie in hoher Temperatur vor sich geht, sei es in wässeriger Lösung. Magnesium und Aluminium werden aus ihren Chloriden in der Gluhthitze durch Natrium abgeschieden; für den Wärmewerth dieser Reactionen berechnet man 48,4, resp. 84,1 Cal., wenn man die für gewöhnliche Temperatur gültigen Bildungswärmen zu Grunde legt. — Nach abnehmender Bildungswärme ihrer Salze in wässeriger Lösung folgen auf einander: Magnesium, Mangan, Zink, Eisen, Cadmium, Kobalt, Nickel, Zinn, Blei, Thallium, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold. Jedes dieser Metalle könnte somit alle folgenden unter Wärmeentwickelung, alle vorangehenden nur unter Wärmeabsorption aus der Lösung verdrängen. Man überzeugt sich, dass nur exothermische Verdrängungen wirklich eintreten. Es wird z. B. Kupfer durch Eisen, Blei durch Zink abgeschieden, aber nicht umgekehrt, etc.

Einer der wichtigsten Unterschiede in dem chemischen Verhalten der Metalle zeigt sich bekanntlich an ihren in Wasser unlöslichen Schwefel-

verbindungen. Ein Theil derselben wird durch verdünnte Säuren (Salpetersäure z. B.) unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt und gelöst, während andere aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die folgende Zusammenstellung giebt nun für die genügend untersuchten Metalle den

Wärmewerth der Ausfällung der Sulfide aus salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff.

R	(RN_2O_6Aq, H_2SAq)
Mn	— 12,26 Cal.
Fe	— 6,78 "
Ni	— 4,96 "
Co	— 3,74 "
Zn	— 1,87 "
Cd	+ 7,12 Cal.
Pb	+ 11,42 "
Tl	+ 14,18 "
Cu	+ 16,41 "
Hg	+ 38,87 "
Ag	+ 47,62 "

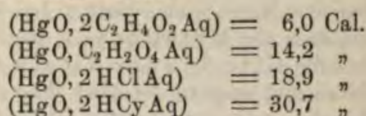
Ganz scharf trennen sich hier diejenigen Metalle, deren Sulfide gefällt werden, nämlich Cadmium, Blei, Thallium, Kupfer, Quecksilber und Silber, mit positiver Reactionswärme von den anderen, für welche die Fällung negativen Wärmewerth hätte, und nicht stattfindet. Die Sulfide der letzteren, nämlich von Zink, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan, werden durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, wobei wieder Wärme frei wird.

Denkt man sich die Acetate statt der Nitrate mit Schwefelwasserstoff versetzt, so werden alle Zahlen, wegen der kleineren Neutralisationswärme der Essigsäure, um ca. 2,0 Cal. grösser. Der Wärmewerth für das Zinksalz wird in Folge dessen positiv, und damit stimmt überein, dass Zinksulfid aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. — Chloride und Sulfate müssen sich in verdünnter Lösung wie die Nitrate gegen Schwefelwasserstoff verhalten, wenn der Wärmewerth der Reaction entscheidend ist. Die grössere Neutralisationswärme der Schwefelsäure reicht selbst bei dem Cadmium nicht hin, um das Vorzeichen des Wärmewerthes umzukehren. Ist aber concentrirtere Säure zugegen, so wird das Cadmiumsalz nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt, sondern umgekehrt Cadmiumsulfid aufgelöst, unter Wärmeentwickelung.

Mit gasförmigem Chlorwasserstoff können sich alle Metallsulfide zu Chlorid und Schwefelwasserstoff exothermisch umsetzen, auch diejeni-

gen, die in Lösung nicht angegriffen werden. Man beobachtet diese Umsetzung z. B. bei Quecksilbersulfid, wobei 7,0 Cal. entwickelt werden. — Dagegen werden alle unlöslichen Metallsulfide gefällt, wenn man auf die Lösungen der Metallsalze nicht freien Schwefelwasserstoff, sondern ein *lösliches Sulfid*, z. B. Schwefelammonium, einwirken lässt. Die Fällung ist dann überall exothermisch, weil die Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs in verdünnter Lösung beträchtlich kleiner als diejenige anderer stärkerer Säuren, und weil andererseits die Neutralisationswärme der *unlöslichen* Schwefelmetalle viel grösser ist, als die Neutralisationswärme der entsprechenden löslichen Metallsalze. — Alle die in der Analyse so oft benutzten Eigenschaften der unlöslichen Metallsulfide stehen in bestem Einklange mit dem Grundsatze, dass nur exothermische Reactionen mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten sind.

Die Bildung *unlöslicher Niederschläge* erscheint häufig als bestimmendes Moment für den Verlauf chemischer Reactionen (§. 369), aber die Bildung von Niederschlägen ist auch (mit wenigen Ausnahmen, die weiter unten, §. 495, zu erwähnen sein werden) mit Wärmeentwickelung verknüpft, und wo dies nicht der Fall, tritt gewöhnlich die umgekehrte Reaction, Auflösung des Niederschlages, ein, wie sich bereits an den Schwefelmetallen deutlich gezeigt hat. Ein anderes auffallendes Beispiel möge noch hinzugefügt werden. Die Neutralisation des Quecksilberoxyds mit Essigsäure, Oxalsäure, Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure giebt folgende Wärmewerthe:



$(HgO, 2C_2H_4O_2Aq) = 6,0$ Cal.
$(HgO, C_2H_2O_4Aq) = 14,2$ „
$(HgO, 2HClAq) = 18,9$ „
$(HgO, 2HCyAq) = 30,7$ „

Danach kann jede folgende dieser Säuren, nach der Ordnung, in der sie genannt sind, jede vorangehende aus ihrem Quecksilbersalze in verdünnter Lösung unter Wärmeentwickelung austreiben. Dies geschieht in der That. Es wird aus dem *gelösten* Acetat durch Oxalsäure das *unlösliche* Oxalat gefällt, durch Chlorwasserstoff das Oxalat *aufgelöst* und durch Cyanwasserstoff die Chlorwasserstoffsäure völlig verdrängt, obgleich *Alles gelöst bleibt*. (Man erkennt die letztere Reaction an der Wärmeentwickelung, die gleich ist der Differenz der Neutralisationswärmen von Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff.) Sonach erscheint nur der positive Wärmewerth, ganz unabhängig von dem Wechsel der Aggregatzustände, entscheidend für den Eintritt der betrachteten Reactionen.

Die Verbindungen *verschiedener Stufen*, welche viele Metalle bilden können, unterscheiden sich gewöhnlich durch ungleiche Bildungswärme, correspondirend mit ungleichen chemischen Eigenschaften. Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung die Vergleichung von Eisen, Kobalt und Nickel, die sich im Allgemeinen in ihrem thermischen Verhalten ebenso nahe stehen als in ihren chemischen Eigenschaften. Die grösste Verschiedenheit tritt an den *Sesquioxyden* und deren Derivaten zu Tage, und zwar bei Reactionen, deren Wärmewerth zugleich am meisten verschieden für die drei Metalle ist. Die Oxydation der *feuchten* Oxydulhydrate (oder ihrer ammoniakalischen Lösungen) und die Oxydation der *sauren* Oxydulsulfatlösungen würde folgende Wärmewerthe ergeben:

	Oxydationswärme der	
	Oxydulhydrate	Oxydulsulfate in saurer Lösung
Von Eisen	+ 54,6 Cal.	+ 38,5 Cal.
„ Kobalt	+ 22,6 „	— 27,8 „
„ Nickel	— 1,3 „	— 53,5 „

Die Oxydation des Eisenoxydulhydrates und der Ferrosalze in saurer Lösung durch freien Sauerstoff geht sehr leicht von statten, und das Kobaltoxydulhydrat oxydirt sich gleichfalls, wenn auch langsamer, an der Luft. Dagegen wirkt Sauerstoff auf Nickeloxydulhydrat und auf die Sulfate von Kobalt und Nickel in saurer Lösung nicht ein. Umgekehrt löst sich Eisenoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung (Neutralisationswärme) und bildet Ferrisalz, während unter gleichen Umständen Kobalt- und Nickeloxydhydrat sich reduciren, indem Oxydulsulfatlösungen und freier Sauerstoff entstehen, wieder unter Wärmeentwickelung. Die wirklich eintretenden Oxydations- und Reductionserscheinungen sind alle exothermisch.

487. Nach §. 477 ist die Bildungswärme der Chloride grösser als die der Oxyde bei den Metallen, kleiner bei den Metalloiden. Daher ist zu erwarten, dass die Metalloxyde durch Chlor in Chloride verwandelt werden, und die Chloride der Nichtmetalle durch Sauerstoff in Oxyde. Die Erfahrung zeigt in der That, dass diese exothermischen Reactionen und nicht die entgegengesetzten stattfinden, mit wenigen Ausnahmen, wo die Differenz der Bildungswärmen von Oxyd und Chlorid an sich klein ist.

Derselbe Unterschied tritt hervor, wenn man die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Oxyde und Hydroxyde betrachtet. Die Metalloxyde werden durch Chlorwasserstoff in Chloride umgewandelt, die selbst bei Gegenwart grosser Wassermengen bestehen bleiben. Nur in einigen Fällen beobachtet man partielle Zersetzung durch das Wasser, z. B. bei Eisenchlorid, deren Wärmewerth man indessen nicht kennt. Im Uebrigen geschieht die Bildung der Chloride aus den Hydroxyden der Metalle durch Neutralisation mit Chlorwasserstoff in wässeriger Lösung unter Wärmeentwickelung. — Die entsprechende Reaction wäre für die Oxydhydrate der Nichtmetalle endothermisch, sie findet aber nicht statt. Es werden im Gegentheil die Chloride durch Wasser in Hydroxyde und Chlorwasserstoff zersetzt. Der Wärmewerth dieser Zersetzung beträgt z. B. für Siliciumchlorid 69,3, für Phosphortrichlorid 65,1, für Arsentrichlorid 17,6 Cal. etc. Derselbe ist in allen Fällen positiv, wo überhaupt eine ähnliche Zersetzung durch das Wasser wahrgenommen wird, ausgenommen das Wismuthtrichlorid. Die vollständige Zersetzung von $BiCl_3$ in Wismuthtrihydroxyd und Chlorwasserstoff würde 6,35 Cal. absorbiren. Aber die wirklich eintretende Zersetzung ist nicht vollständig und darum auch nicht endothermisch. Es bildet sich kein Hydroxyd, sondern nur das Oxychlorid, $BiCl_2O_2H_2$, und zwar unter

Entwickelung von 7,88 Cal. Erst die weitere Zerlegung dieses Oxychlorids würde Wärme absorbiren.

Die Entstehung der Verbindungen der Nichtmetalle beweist im Ganzen, wie die der Metalle, die bedeutend grössere Wahrscheinlichkeit der exothermischen Reactionen. Im Einzelnen sei z. B. die auffallende Thatsache hervorgehoben, dass Wasser mit positiver Bildungswärme direct aus den Elementen entstehen kann, Stickoxyd mit negativer Bildungswärme nicht, dass dagegen die weitere Oxydation von Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd, welche direct nicht möglich ist, 23 Cal. absorbiren würde, und die Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffperoxyd, die bei Gegenwart von freiem Sauerstoff sofort eintritt, 19,6 Cal. entwickelt. — Phosphorige Säure in wässeriger Lösung wird durch Jod zu Phosphorsäure oxydirt, arsenige Säure nicht; die Oxydation, die im ersteren Falle Wärme entwickelt (71,5 Cal.), würde im anderen Falle Wärme absorbiren (— 5,8 Cal.). Wenn aber Natron zugegen ist, wird auch arsenige Säure durch Jod leicht in Arsensäure übergeführt; die Reaction ist alsdann exothermisch, weil die Neutralisationswärme der Arsensäure grösser ist als die der arsenigen Säure, und weil ausserdem die Neutralisationswärme der gebildeten Jodwasserstoffsäure hinzukommt. Im Ganzen werden jetzt ca. 114 Cal. frei. — Man könnte leicht die Zahl solcher Beispiele beliebig vermehren.

Eine nähere Vergleichung der chemischen Eigenschaften und der entsprechenden Reactionswärmen lohnt sich besonders an den Verbindungen der Halogene. Die Bildungswärme entsprechender Halogenverbindungen wächst mit abnehmendem Atomgewicht vom Jod zum Chlor (§. 478). Davon ausgenommen sind jedoch die Oxysäuren. Jodsäure (und ihre Salze) haben viel grössere Bildungswärme als Chlorsäure, während Bromsäure die kleinste Bildungswärme besitzt. Demgemäss können Chlor und Brom aus Chlorsäure und Bromsäure und deren Salzen durch Jod unter Wärmeentwickelung verdrängt werden, und man weiss, dass Jodsäure auf diesem Wege dargestellt wird. — Sonst wird immer nur dann Wärme entwickelt, wenn Jod durch Brom, oder Brom durch Chlor ersetzt wird. Diese Verdrängung findet auch meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur und fast immer in der Hitze statt. Allerdings muss hinzugefügt werden, dass man in einigen Fällen gleichzeitig eine beginnende Umkehrung dieser Reactionen beobachtet hat, bei grossem Ueberschuss des verdrängten Elementes, eine der Ausnahmen, von welchen noch ausführlicher zu reden sein wird (§. 494).

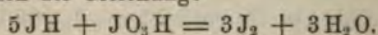
Das Uebergewicht in thermischer wie in chemischer Hinsicht von Chlor über Brom und von Brom über Jod bleibt auch bei Reactionen in verdünnten wässerigen Lösungen bestehen, ohne Ausnahme. In unlöslichen Chloriden, z. B. in Silberchlorid, kann jedoch das Chlor durch Brom oder Jod ersetzt werden, indem man lösliche Verbindungen von Brom oder Jod einwirken lässt, z. B. Jodwasserstoff oder Jodkalium. Die Umsetzung, welche unter diesen Umständen erfolgt, ist gleichfalls exothermisch, weil der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der unlöslichen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen kleiner ist als zwischen den löslichen. Die Bildungswärmen von Chlor- und Jodwasserstoff in verdünnter Lösung sind z. B. (H, Cl, Aq) = 39,30 und (J, H, Aq) = 13,17 Cal.; der Unterschied beträgt 26,14 Cal. (und ebenso

viel zwischen den Bildungswärmen der gelösten Kaliumsalze, da die Neutralisationswärme von Chlor- und Jodwasserstoffsäure nahezu gleich ist). Die Bildungswärme der Silbersalze ist (Ag, Cl) = 29,38 und (Ag, J) = 13,80 Cal. Wenn also Chlorsilber in Jodsilber sich umwandelt, so werden 29,38 — 13,80 = 15,58 Cal. absorbirt; da jedoch bei der Umsetzung gleichzeitig Jodwasserstoff in Chlorwasserstoff (oder Jodkalium in Chlorkalium) verwandelt wird, wobei sich 26,14 Cal. entwickeln, so bleibt im Ganzen ein positiver Ueberschuss von 26,14 — 15,58 = 10,56 Cal. Wirkt statt der Jodverbindungen Bromwasserstoff oder Bromkalium, so beträgt der Wärmewerth der entsprechenden Umsetzung nur 4,26 Cal. und die Reaction verläuft weniger leicht und vollständig.

Die Wasserstoffverbindungen der drei Halogene können im Gaszustande durch Sauerstoff zersetzt werden. Der Wärmewerth dieser Zersetzung (nach der Gleichung $2RH + O = H_2O + R_2$) würde für Chlorwasserstoff 7,8, für Bromwasserstoff 16,6 und für Jodwasserstoff 29,4 Cal. sein. Die Zersetzung erfolgt, der grossen Reactionswärme entsprechend, leicht bei Jod- und Bromwasserstoff; bei Chlorwasserstoff dagegen muss dieselbe durch Contactwirkung vermittelt werden und überdies scheint gegen die Regel auch die umgekehrte endothermische Reaction möglich zu sein (§. 396). — Bei Gegenwart von Wasser ändert sich das Verhältniss, weil die drei Wasserstoffverbindungen unter beträchtlicher Wärmeentwickelung sich lösen. Die Oxydation von Jodwasserstoff unter Abscheidung des Halogens würde in verdünnter Lösung 42,0, von Bromwasserstoff 11,6 Cal. entwickeln, die Oxydation von Chlorwasserstoff aber 10,2 Cal. absorbiren. Die Zersetzung von Jodwasserstofflösung durch freien Sauerstoff und die Verdrängung von Sauerstoff durch Chlor aus flüssigem Wasser (im Lichte), die man beobachtet, sind daher exothermisch. Aber die Umwandlung von Bromwasser in Bromwasserstofflösung unter Abscheidung von freiem Sauerstoff, die gleichfalls im Lichte erfolgt, gehört zu den endothermischen Reactionen.

Die Bildung des Jodwasserstoffs, die im Gaszustande endothermisch ist, würde in verdünnter wässeriger Lösung Wärme entwickeln, weil die positive Lösungswärme hinzukommt. Die Lösungswärme nimmt aber mit steigender Concentration ab (§. 449), und bei einer gewissen hohen Concentration wird daher die Bildungswärme der Jodwasserstofflösung gleich Null. Damit steht eine wichtige Eigenschaft des Jodwasserstoffs im Zusammenhang, welche denselben von Chlor- und Bromwasserstoff wesentlich unterscheidet, nämlich die Fähigkeit, stark reducirend zu wirken. Die concentrirte Jodwasserstoffsäure vermag ihren Wasserstoff in wirksamer Form an andere Stoffe abzugeben, ohne dass zur Lostrennung desselben Aufwand von Energie erforderlich wäre.

Auch Chlor- und Bromwasserstoff können unter Umständen reducirend wirken, indem sie Wasserstoff abgeben und freies Halogen ausscheiden, aber nur wenn der betreffende Vorgang im Ganzen exothermisch ist. Wo dies nicht der Fall wäre, beobachtet man umgekehrt Oxydation durch Chlor und Brom wie auch durch Jod, indem sich die Wasserstoffverbindungen dieser Elemente bilden. — Jodwasserstoff und Jodsäure, und ebenso Bromwasserstoff und Bromsäure, zersetzen sich in wässeriger Lösung gegenseitig nach der Gleichung:



$$5JH + JO_3H = 3J_2 + 3H_2O.$$

Diese Reaction entwickelt zwischen den Jodverbindungen 83,4, zwischen den Bromverbindungen 50,8 Cal.; Chlorwasserstoff und Chlorsäure könnten dagegen nur unter Absorption von 15,5 Cal. dieselbe Zersetzung eingehen, wenn dieselben in verdünnter Lösung zusammentreffen. Die Zersetzung beginnt aber zwischen den Chlorverbindungen erst bei stärkerer Concentration, welche die Wärmeabsorption aufhebt, weil die Zersetzung der concentrirteren Säuren kleinere Energiemengen consumirt. — Auch auf Jodsäure wirkt Chlorwasserstoff in verdünnter Lösung nicht ein; die Zersetzung in Chlor, Jod und Wasser müsste 47,3 Cal. absorbiren. Aber die umgekehrte Reaction, d. i. die Bildung von Jodsäure und Chlorwasserstoff aus Jod und Chlor bei Gegenwart von Wasser, welche ebenso viel Wärme entwickeln muss, geht leicht von statten. — Wasserfreie oder sehr concentrirte Schwefelsäure wird gleichfalls von gasförmigem Jod- oder Bromwasserstoff (zu Schwefeldioxyd) reducirt, von Chlorwasserstoff jedoch nicht. Die Reduction durch Jodwasserstoff entwickelt ca. 36 Cal., durch Bromwasserstoff ca. 7,4 Cal.; die Reduction durch Chlorwasserstoff würde dagegen 19,7 Cal. absorbiren. In verdünnter wässeriger Lösung geht die Reaction in umgekehrtem Sinne vor sich, und zugleich ändert sich das Vorzeichen der Reactionswärme bei Brom und Jod. Chlor, Brom und Jod oxydiren schweflige Säure in verdünnter Lösung zu Schwefelsäure, und dabei wird überall Wärme frei (mit Chlor 73,9, mit Jod 21,6 Cal. für ein SO_2).

Die angeführten Beispiele beweisen zur Genüge, dass die meisten und wichtigsten der Reactionen, welche Chlor, Brom und Jod entweder gemeinsam charakterisiren oder von einander unterscheiden, exothermisch sind. Aber bedeutsame Ausnahmen können bei den Halogenen so wenig wie bei anderen Elementen unbeachtet bleiben.

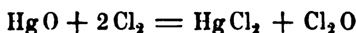
488. Da chemische Veränderungen, welche Wärme absorbiren, in der Regel nicht direct zu Stande kommen, so ist man öfter auf Umwege angewiesen, um bestimmte Verbindungen aus gegebenem Material darzustellen. Man gelangt zum Ziele durch complicirtere Reactionen, die mitunter neben den gewünschten Verbindungen noch andere Producte ergeben, die aber im Ganzen positiven Wärmewerth haben.

Siliciumchlorid wird aus Kieselerde erhalten, wenn man dieselbe mit Kohle mischt und über die Mischung in der Glühhitze Chlor leitet. Das Chlorid $SiCl_4$ entsteht dabei neben Kohlendioxyd. Die einfache Verdrängung des Sauerstoffs durch Chlor aus SiO_2 würde 61 Cal. absorbiren; sie ist nicht möglich. Wenn aber Kohlenstoff und Sauerstoff sich verbinden, werden 96,9 Cal. frei. Der Wärmewerth gleichzeitiger Einwirkung von Kohle und Chlor auf Kieselerde beträgt daher 96,9 — 61 = 35,9 Cal. — In derselben Weise werden auch andere Chloride dargestellt, deren Bildungswärme grösser ist als die der entsprechenden Oxyde, z. B. das Aluminiumchlorid, welches in der Technik weiter durch Natrium zu metallischem Aluminium reducirt wird. Die letztere Reaction geht gleichfalls unter Wärmeentwickelung vor sich (§. 486). Somit geschieht die Darstellung des Aluminiums aus Thonerde ausschliesslich durch exothermische Vorgänge, obgleich die directe Zerlegung der Thonerde in Metall und freien Sauerstoff Zufuhr von ca. 194 Cal. erfordern würde.

Um Chloracetyl zu erhalten, lässt man Chlorwasserstoff auf Essig-

säure einwirken bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd. Essigsäure und gasförmiger Chlorwasserstoff allein könnten sich zu Chloracetyl und Wasser nur unter Wärmeabsorption (von 5,5 Cal.) umsetzen; man beobachtet jedoch nur die umgekehrte exothermische Reaction zwischen Chloracetyl und Wasser, die Essigsäure und Chlorwasserstoff erzeugt. Wenn aber Phosphorpentoxyd zugegen ist, so verbindet sich dieses mit dem Wasser, welches neben Chloracetyl gebildet wird, und der grosse Wärmewerth des letzteren Vorganges (23,3 Cal. für je ein H_2O) macht die ganze Reactionswärme positiv. — Das Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser und Sauerstoff darzustellen, würde Wärme absorbiren. Aber Baryumoxyd verbindet sich mit Sauerstoff zu Superoxyd unter Wärmeentwickelung und zersetzt sich danach mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Wärmeentwickelung zu Baryumchlorid und Wasserstoffsuperoxyd. Das letztere wird auf diesem Wege durch exothermische Reactionen gewonnen.

Die Methoden zur Darstellung von Verbindungen mit negativer Bildungswärme beruhen gewöhnlich auf demselben Principe. Die Bildungswärme des Chlormonoxyds beträgt $(Cl_2, O) = -17{,}9$ Cal.; freien Sauerstoff kann man jedoch nicht mit Chlor verbinden. Dagegen bildet sich Chlormonoxyd, wenn Chlor auf Quecksilberoxyd einwirkt, indem gleichzeitig ein Theil des Chlors mit dem Quecksilber sich vereinigt. Die Bildungswärme des Quecksilberchlorids übersteigt diejenige des Oxyds um 32,5 Cal. Die ganze Umsetzung nach der Gleichung



$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$

würde daher $-17{,}9 + 32{,}5 = +14{,}6$ Cal. entwickeln. In Wahrheit entsteht ein Oxychlorid des Quecksilbers, wodurch wahrscheinlich die Reactionswärme noch etwas erhöht wird. Quecksilberoxyd bildet sich direct aus Quecksilber und Sauerstoff. Auf dem eingeschlagenen Umwege kann daher das Chlormonoxyd mit negativer Bildungswärme aus Sauerstoff und Chlor durch ausschliesslich exothermische Reactionen erhalten werden, — freilich nur, indem gleichzeitig Quecksilberchlorid entsteht.

Die Lösungen von unterchloriger Säure und Chlorsäure würden aus Chlor, Sauerstoff und Wasser unter Wärmeabsorption entstehen. Es ist:

$$(Cl_2, O, Aq) = -8{,}49 \text{ Cal.}, \qquad (Cl_2, O_5, Aq) = -20{,}48 \text{ Cal.}$$

Die gebräuchlichen Methoden der Darstellung geben aber nicht direct die Lösungen der Säuren, sondern diejenigen ihrer Salze, deren Bildungswärme positiv ist, da die Neutralisationswärme hinzukommt. Ausserdem verwendet man wieder nicht freien Sauerstoff. Man lässt vielmehr Chlor z. B. auf Kalihydratlösung einwirken, wodurch sich je nach der Concentration und der Temperatur Hypochlorid oder Chlorat bilden, nach den Gleichungen:



$$2KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O$$

oder



$$2KOH + Cl_2 = {}^1/_3 KO_3Cl + {}^5/_3 KCl + H_2O.$$

Beide Reactionen sind exothermisch; man findet:

$$(2KOH\,Aq, Cl_2) = \begin{cases} 24{,}6 \text{ Cal., wenn Hypochlorid entsteht,} \\ 32{,}7 \text{ „ wenn Chlorat entsteht.} \end{cases}$$

Acetylen wird durch partielle Oxydation anderer Kohlenwasserstoffe neben Wasser erhalten, Chlorstickstoff durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak neben Chlorwasserstoff. Die grosse Bildungswärme der Nebenproducte macht in beiden Fällen die Reactionswärme positiv, trotzdem Verbindungen mit negativer Bildungswärme entstehen.

Die meisten Verbindungen mit negativer Bildungswärme können ausschliesslich auf Umwegen durch exothermische Reactionen erhalten werden; einige derselben entstehen jedoch auch unter Umständen direct aus den Elementen unter Wärmeabsorption. Acetylen z. B. bildet sich, wenn der galvanische Lichtbogen durch Wasserstoff zwischen Kohlenelektroden geht, die Oxyde des Stickstoffs, wenn elektrische Funken durch die atmosphärische Luft schlagen, Schwefelkohlenstoff, wenn Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet wird, Jodwasserstoff sogar in mässig hoher Temperatur. Dies sind Ausnahmen, welche noch näher zu besprechen sein werden (§. 494).

489. Trotz mancherlei Ausnahmen zeigen die dargelegten und viele andere Thatsachen genugsam, dass exothermische Reactionen mit ungleich grösserer Wahrscheinlichkeit zu erwarten sind als endothermische. Die grösste Mehrzahl aller wirklich stattfindenden chemischen Vorgänge verläuft zweifellos unter Wärmeentwickelung. Aber keineswegs kann man behaupten, dass jede Reaction, welche Wärme entwickeln würde, auch wirklich eintreten muss, — oder auch nur, dass bei den wirklich eintretenden Reactionen die grösste Wärmemenge entwickelt wird, welche durch die Wechselwirkung der betheiligten Stoffe überhaupt erzeugt werden könnte. Es wurde schon früher (§§. 355, 367) aus chemischen Erscheinungen der Schluss gezogen, dass dem Eintritt vieler chemischer Reactionen gewisse Hindernisse sich entgegenstellen, welche durch die chemischen Kräfte allein nicht überwunden werden können, obgleich die betreffenden Veränderungen im Sinne der überwiegenden chemischen Kräfte vor sich gehen würden. Die calorimetrische Untersuchung bestätigt dieses Ergebniss.

Wenn jede Reaction, welche Wärme entwickeln kann, wirklich stattfände, so müssten alle Verbindungen mit negativer Bildungswärme sofort beim Entstehen in ihre Elemente zerfallen und sehr viele andere stabile Verbindungen müssten sich in einfachere Bestandtheile mit grösserer Bildungswärme auflösen. Die Existenz aller explosiven Verbindungen und Mischungen wäre nicht möglich. Die meisten organischen Verbindungen müssten sich in Kohlenstoff und Wasser (event. auch Kohlendioxyd oder Wasserstoff) zerlegen, da hierbei Wärme entwickelt würde. Dextroseanhydrid z. B., $C_6H_{12}O_6$, würde bei seiner Spaltung in sechs H_2O und sechs C ca. 127 Cal. erzeugen, und ähnliche Werthe berechnen sich für andere der sogenannten Kohlenhydrate. Aber dennoch tritt eine solche Spaltung nicht ohne Weiteres ein.

Elemente und Verbindungen wirken sehr häufig nicht auf einander ein, unter Umständen, wo eine Reaction zweifellos von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet wäre. Fast alle Oxyde haben positive Bildungswärme, aber nur wenige Elemente verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit freiem Sauerstoff. Auch auf zusammengesetzte brennbare Stoffe wirkt freier Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur selten ein,

obgleich die Verbrennungswärme im Allgemeinen in der Hitze, wo die Verbrennung stattfindet, nicht wesentlich grösser ist als bei gewöhnlicher Temperatur. — Chlor greift leichter an, wenn Chloride mit positiver Bildungswärme entstehen können. Aber Chlor und Wasserstoff z. B. bleiben im Dunkeln ohne Einwirkung auf einander, obgleich der Gaszustand beider Elemente möglichst innige Berührung sichert, und mit Kohlenstoff verbindet sich Chlor unter keinen Umständen direct, obgleich die Vereinigung keine unbeträchtliche Wärmemenge (28,2 Cal. für flüssiges CCl_4) erzeugen würde. — Die Umsetzung des Kohlenstofftetrachlorids mit Wasser zu Kohlensäure und Chlorwasserstoff würde für gleiche Chlormengen mehr Wärme entwickeln, als z. B. die analoge Zersetzung des Siliciumchlorids oder der Chloride des Phosphors. Aber während die letzteren sich rasch zersetzen, bleibt das Kohlenstoffchlorid in Berührung mit Wasser unverändert, obgleich man die Reaction mit doppelter Wahrscheinlichkeit erwarten sollte, weil sie exothermisch ist, und nach Analogie. — Solche Beispiele könnten für chemische Vorgänge verschiedenster Art noch zahlreich zusammengestellt werden.

Man findet häufig als ausreichende Erklärung auffallender chemischer Reactionen die Thatsache hingestellt, dass dieselben mit Wärmeentwickelung vor sich gehen. Den angeführten Erscheinungen gegenüber ist diese Erklärung offenbar ohne Bedeutung. Die gegenseitige Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und Silberoxyd in Silber, Sauerstoff und Wasser ist z. B. exothermisch. (Die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds entwickelt für ein Moleculargewicht 23,1, die Zerlegung des Silberoxyds verbraucht 5,9 Cal. Im Ganzen werden also 17,2 Cal. frei.) Aber damit allein ist diese merkwürdige Reaction, die fast ohne Analogien dasteht, keineswegs befriedigend erklärt, so lange zahlreiche andere exothermische Reactionen, die man überdies nach Analogien schon erwarten dürfte, nicht ohne Weiteres eintreten.

490. Wenn zwischen gegebenen Stoffen eine exothermische Reaction wirklich eintritt, so bilden sich nicht immer diejenigen Producte, welche die grösstmögliche Wärmeentwickelung ergeben würden. Der Grund dieser Erscheinung ist zuweilen, dass jene Producte in der höheren Temperatur, welche während der Reaction herrscht, nicht beständig sind. Schwefel verbrennt z. B. bei Ueberschuss von Sauerstoff nur zu Dioxyd, oder Arsen zu Trioxyd, obgleich die Bildung der höheren Oxydationsstufen noch bedeutend mehr Wärme entwickeln würde. Aber bei der durch die Verbrennung erzeugten Temperatur werden Schwefeltrioxyd und Arsenpentoxyd in Sauerstoff und die niedrigeren Oxydstufen zersetzt, und nach der Abkühlung können sich diese Zersetzungsproducte nicht mehr direct vereinigen. Die Bildung der höheren Oxyde kommt vermuthlich aus diesem Grunde durch Verbrennung nicht zu Stande.

Aber in anderen Fällen findet man deutlich ausgesprochen grösseren Widerstand gerade gegen diejenigen Vorgänge, welche grössere Wärmemengen entwickeln würden. Die Betrachtung der chemischen Erscheinungen allein hat dargethan (S. 367), dass diejenigen einfacheren Reactionen, welche auf dem Austausche einzelner Bestandtheile ohne Zerstörung des Typus der betheiligten Verbindungen beruhen, leichter und häufiger eintreten, als tiefergehende Umsetzungen und Zersetzungen.

Die calorimetrische Untersuchung lehrt aber, dass gerade die einfacheren Reactionen in der Regel geringere Wärmemengen entwickeln als die möglichen tiefer greifenden Veränderungen.

Wenn Chlor auf Methan einwirkt, so entstehen Substitutionsproducte des Methans bis zum Tetrachlorid neben Chlorwasserstoff durch einfachen Austausch. Diese Reaction entwickelt für die Einwirkung von je einem Moleculargewicht Chlor im Durchschnitt 22 Cal. (§. 482). Durch dieselbe Chlormenge könnten aber 33 Cal. erzeugt werden, wenn Kohlenstoff ausgeschieden und alles Chlor mit Wasserstoff verbunden würde. Trotzdem vollzieht sich in niedriger Temperatur nur die Substitution und nicht die Zersetzung, welche den Typus zerstören würde. — Die Reaction von Chlor auf Quecksilberoxyd oder Kalilauge, welche Chlormonoxyd oder Kaliumhypochlorid erzeugt, giebt nicht die grösstmögliche Wärmeentwickelung. Mehr Wärme würde entbunden, wenn freier Sauerstoff neben Quecksilberchlorid oder Chlorkalium entstände. Aber dennoch findet bei gewöhnlicher Temperatur nur die einfachere Reaction statt, die weniger beständige Verbindungen liefert. — Unbeständige und selbst explosive Salze bilden sich sehr häufig auf demselben Wege wie andere beständige, durch Neutralisation oder Umsetzung, obgleich tiefergehende Zersetzungen mehr Wärme frei machen könnten. Eine Lösung von Ammoniumnitrit z. B. wird erhalten durch Vermischen der Lösungen von Silbernitrit und Chlorammonium, und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure krystallisirt aus der Lösung auch das trockene Salz. Bei gelindem Erwärmen aber zersetzt sich das Salz und seine Lösung in Stickstoff und Wasser, wobei 71,8 Cal. frei werden. Um diesen Betrag könnte der Wärmewerth der Reaction zwischen Silbernitrit und Chlorammonium grösser sein, wenn die Zersetzung gleichzeitig mit der Umsetzung eintreten würde. — Silberoxyd bildet mit wässeriger Oxalsäure Silberoxalat, welches durch Erhitzen oder durch Schlag zu explosiver Zersetzung in Silber und Kohlendioxyd gebracht werden kann. Die Neutralisationswärme des Oxalates beträgt: $(Ag_2O, C_2O_4H_2 Aq) = 25{,}8$ Cal., der Wärmewerth der weiter gehenden Zersetzung: $-(Ag_2, 2CO_2) = 29{,}7$ Cal. Demnach würden 55,5 Cal. entwickelt, wenn sich statt des Salzes sogleich dessen Zersetzungsproducte bildeten.

Die Reduction der Salpetersäure und Nitrate würde dann am meisten Wärme entwickeln, wenn sich freier Stickstoff abschiede (§. 486). Aber dennoch bilden sich gewöhnlich, wenn nicht höhere Temperatur mitwirkt, niedrige Oxyde des Stickstoffs, oder Ammoniak, oder gar Hydroxylamin, mit kleinerem Wärmewerthe. Die Auflösung von einem Atomgewichte Kupfer in verdünnter Salpetersäure entwickelt 28,1 Cal., wenn Stickoxyd, dagegen 46,4 Cal., wenn freier Stickstoff auftritt, und trotzdem kann mit der nöthigen Vorsicht durch die Reaction fast reines Stickoxyd erhalten werden.

Wenn Zink (oder andere Metalle) auf Schwefelsäure einwirkt, können auch verschiedene Processe mit ungleichem Wärmewerthe eintreten. Es kann Wasserstoff ausgeschieden werden, oder die Schwefelsäure kann theilweise zu schwefliger Säure und schliesslich zu Schwefelwasserstoff reducirt werden. Alle drei Vorgänge sieht man unter geeigneten Umständen wirklich eintreten, die letzteren namentlich bei höherer Temperatur und stärkerer Concentration der Säure. In verdünnter

Lösung findet aber stets nur der einfache Austausch von Zink gegen Wasserstoff statt, obgleich diesem Vorgange der kleinste Wärmewerth entspricht. Denn ein Atomgewicht Zink würde mit verdünnter Schwefelsäure 37,7 Cal. entwickeln, wenn Wasserstoff frei wird, 42,5 Cal., wenn Schwefeldioxyd entsteht, und gar 54,6 Cal., wenn die Reduction bis zum Schwefelwasserstoff fortschritte.

Als sehr merkwürdiges Beispiel sei noch die Thatsache angeführt, dass in einem Gemische von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff, wenn dasselbe durch einen elektrischen Funken entzündet wird, immer zuerst alles Chlor mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff sich verbindet. Wasser entsteht nur, wenn ein Ueberschuss von Wasserstoff bleibt, obgleich die Bildung von Chlorwasserstoff aus je einem Moleculargewicht Wasserstoff 24,4 Cal. weniger erzeugt als die Bildung von Wasser.

491. Der verhältnissmässig grossen Wahrscheinlichkeit exothermischer Reactionen steht nach dem Vorangehenden die Thatsache gegenüber, dass nicht alle chemischen Veränderungen, welche Wärme entwickeln könnten, nothwendig und unter allen Umständen vor sich gehen. Aber das Bestreben der chemischen Kräfte, solche Veränderungen zu bewirken, tritt in der Erscheinung wieder hervor, dass exothermische tiefer greifende Umsetzungen und Zersetzungen, die unter den gegebenen Bedingungen Widerstand erfahren, in der Regel unter wenig veränderten Umständen durch passenden Anstoss dennoch hervorgerufen werden können.

Man findet öfter, dass erst bei stärkerer Concentration der angewandten Lösungen gewisse Reactionen eintreten, die man nach Analogien und nach ihrem positiven Wärmewerthe schon in verdünnten Lösungen erwarten dürfte. Stärkere Concentration erhöht gewöhnlich die Reactionswärme, und dadurch wird der Eintritt der Reaction begünstigt. Denn von analogen Vorgängen vollziehen sich im Allgemeinen diejenigen leichter, welche grössere Wärmemengen hervorbringen.

In anderen Fällen werden exothermische Reactionen durch höhere Temperatur hervorgerufen. Die Temperaturerhöhung lockert den Zusammenhalt der bestehenden Verbindungen und befördert dadurch die Umsetzungen, welche im Sinne der überwiegenden chemischen Kräfte stattfinden können. Die Wirkung der Wärme braucht aber in solchen Fällen nur eine Anstoss gebende zu sein. Daher genügt häufig eine locale Erhitzung, ein Funke, um die Reaction hervorzurufen; dieselbe breitet sich alsdann in der ganzen Masse der betheiligten Stoffe aus, indem die zur Einleitung nöthige Temperaturerhöhung überall durch die frei werdende Reactionswärme von selbst sich herstellt.

Aus demselben Grunde lassen sich derartige Reactionen durch momentane Belichtung, durch Reibung, Stoss oder Schlag, oder auch durch sogenannte Contactwirkungen einleiten. Durch alle diese Mittel kann die vorbereitende Arbeit geleistet werden, welche den Widerstand beseitigt, der sich dem Eintritt der Reaction entgegenstellt. Es ist kein Zweifel, dass diese Arbeit eine gewisse Menge Energie erfordert, welche durch die angewendeten Mittel zur Verfügung gestellt wird. Man kann dies z. B. bei der Einwirkung des Lichtes auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff constatiren. Die Vereinigung beider Gase geschieht bei starker Belichtung explosionsartig, bei schwachem Lichte jedoch nur

allmälig, weil in diesem Falle die entwickelte Wärme fortgeführt wird, ehe sich das Gemisch auf die Entzündungstemperatur erwärmt. Dabei kann man nun messend verfolgen, dass die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs proportional der Menge des absorbirten Lichtes ist. Das heisst, jedem Molecüle Chlor und Wasserstoff muss eine bestimmte Quantität Energie durch die Lichtstrahlen zugeführt werden, ehe sich dasselbe zu Chlorwasserstoff umsetzen kann. — Der Aufwand für diese vorbereitende Arbeit ist aber stets klein gegen die Arbeit der chemischen Kräfte, welche die einmal eingeleitete Reaction fortsetzen. Die aufgewendete Energie wird überdies während der Reaction wieder als Wärme abgegeben.

Die Reactionen, welche durch Anstoss von aussen, durch locale Erhitzung oder momentane Belichtung, durch Reibung, Stoss oder Schlag, oder durch Contactwirkungen eingeleitet werden können, sind bereits früher ausführlich besprochen worden (§. 356 ff.). Von thermischem Standpunkte aus ist dem Gesagten nur beizufügen, dass alle diese Reactionen exothermisch sind; sie verlaufen im Sinne der überwiegenden chemischen Kräfte, was aus den chemischen Erscheinungen selbst schon geschlossen wurde. Die calorimetrische Untersuchung ergiebt stets positive Reactionswärme, sei es dass Verbindungen in einfachere Bestandtheile mit grösserer Bildungswärme sich zersetzen (Chlorstickstoff, Silberoxalat oder Nitroglycerin durch mechanischen Anstoss, Wasserstoffsuperoxyd durch die Contactwirkung von fein zertheiltem Platin, Kaliumchlorat durch Hitze bei Gegenwart von Manganperoxyd), sei es dass die Bestandtheile explosiver Mischungen auf einander wirken (Schiesspulver), sei es endlich dass sich Verbindungen aus einfacheren Bestandtheilen bilden (Chlorwasserstoff im Lichte, Wasser durch locale Entzündung, Schwefeltrioxyd aus Dioxyd und Sauerstoff in der Hitze bei Gegenwart von platinirtem Asbest) etc.

Die Wärmeentwickelung bei derartigen Reactionen ist oft so beträchtlich, dass sie sich unmittelbar durch Feuererscheinung bemerklich macht. Die wichtigsten Explosionsvorgänge beruhen auf einer wahren Verbrennung, die aber nicht durch freien, sondern durch lose gebundenen Sauerstoff bewirkt wird, der gewöhnlich noch mehr Wärme zu entwickeln vermag (§. 433). In dem Schiesspulver und in ähnlichen explosiven Mischungen sind die sauerstoffhaltigen Stoffe (Salpeter) und die brennbaren (Schwefel und Kohle) getrennt neben einander. In dem Nitroglycerin und in anderen explosiven Verbindungen organischen Ursprungs ist Sauerstoff in demselben Molecüle mit den brennbaren Bestandtheilen enthalten, und die Explosion beruht auf einem Vorgange, den man passend als innere Verbrennung bezeichnet hat.

Die grosse Wärmeentwickelung bedingt den explosionsartigen Charakter vieler der betrachteten Reactionen; sie bewirkt die möglichst rasche Fortpflanzung der einmal eingeleiteten Reaction von Schicht zu Schicht durch die starke Erhitzung, und sie verstärkt oder verursacht die mechanischen Wirkungen, welche die Explosion begleiten, indem sie die Temperatur nud die Spannkraft der gasförmigen Producte steigert. Wenn sich Chlor und Wasserstoff bei gleich bleibender Temperatur verbinden würden, so bliebe das Volum unverändert, und bei der Bildung von Wasserdampf würde sogar Contraction eintreten. Die Zerschmetterung eines Gefässes, in welchem sich Wasserstoff mit Chlor oder mit Sauerstoff

vereinigt, beruht daher allein auf dem Stosse, den die plötzliche stark Erhitzung bewirkt.

492. Durch die dargelegten Betrachtungen ist nun erwiesen, dass das Bestreben der chemischen Kräfte, Veränderungen unter Wärmeentwickelung hervorzubringen, vorherrschend den Verlauf chemischer Reactionen bestimmt. Die grösste Mehrzahl aller chemischen Vorgänge, die unter gewöhnlichen Bedingungen von selbst eintreten, oder die durch besondere Umstände zu Stande gebracht werden können, verlaufen unter Wärmeentwickelung. Aber es giebt auch chemische Processe, bei welchen die chemische Energie des betroffenen Systems zunimmt, indem die chemischen Kräfte überwunden werden. Der Eintritt solcher Vorgänge ist stets an die Bedingung geknüpft, dass Energie in irgend einer Form verfügbar sei oder zugeführt werde, um die nöthige Arbeit zu leisten. Im Gegensatze zu den exothermischen Reactionen müssen neben den chemischen Kräften noch andere Ursachen thätig sein, durch welche Energie zur Verfügung gestellt wird.

Durch mechanische Mittel allein kann ein Vorgang gegen das Streben der chemischen Kräfte nicht hervorgebracht werden. Durch Stoss oder Schlag lässt sich wohl das Moleculargebäude chemischer Verbindungen soweit erschüttern, dass den chemischen Kräften freies Spiel wird; aber gegen diese Kräfte vermögen wir die Atome mechanisch nicht zu trennen oder in bestimmter Art zu verbinden. — Auch durch Contactwirkungen können solche Vorgänge nicht zu Stande kommen, wenn nicht andere Kräfte gleichzeitig mitwirken; denn die wirksamen Substanzen, die am Ende der Reaction unverändert wieder erscheinen, können keine Energie abgegeben haben.

Der elektrische Strom aber kann die Energie liefern, welche zur Ueberwindung der chemischen Kräfte nöthig ist; sehr bedeutende Mengen chemischer Energie werden oft mit dessen Hülfe erzeugt. Bei der elektrolytischen Zerlegung des Baryumchlorids müssen z. B. 194 Cal. für jedes Moleculargewicht zugeführt werden. — Unter dem Einflusse dielektrischer Spannung können gleichfalls Energie consumirende Vorgänge stattfinden, die Bildung von Ozon z. B., bei welcher 70 Cal. verbraucht werden. — Auch das Licht ist öfter in gleicher Weise bei chemischen Vorgängen betheiligt. Bromwasser verwandelt sich im Lichte in Bromwasserstofflösung und freien Sauerstoff, wozu 11,6 Cal. geliefert werden müssen. Die Energie der Lichtstrahlen bewirkt auch durch einen complicirteren Vorgang die Zersetzung der Kohlensäure in den grünen Pflanzen; sie speichert sich dabei in grosser Menge als chemische Energie auf, die bei der Verbrennung des Holzes wieder zum Vorschein kommt.

Endlich kann durch die Wärme Energie zu chemischen Veränderungen geliefert werden. In der Hitze vollziehen sich zahlreiche Energie consumirende Vorgänge, z. B. die Spaltung von Salmiak in Ammoniak und Chlorwasserstoff; in noch höherer Temperatur die Zersetzung des Wasserdampfes in seine Elemente, oder die Umsetzung von Kohlendioxyd mit Kohle zu Kohlenoxyd. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur enthält jeder Stoff Wärme, die unter Umständen in chemische Energie umgewandelt werden kann. Man beobachtet sogar Vorgänge, welche ohne Wärmezufuhr von aussen, unter Abkühlung der reagiren-

den Stoffe, sich vollziehen. Die Einwirkung eines Ueberschusses von Salpetersäure auf Natriumsulfatlösung z. B. erfordert 3,8 Cal., die Auflösung von Silbercarbonat in Salpetersäure 9,2 Cal.; beide Reactionen sieht man unter Temperaturerniedrigung eintreten. Bei manchen Vorgängen, z. B. bei der verwickelten Reaction zwischen Jodphosphonium und Phosphortrichlorid, ist die Abkühlung stark genug, um ohne jede Messung bemerklich zu sein. Man sieht daraus, dass nicht nur die von aussen künstlich zugeführte Wärme, sondern auch ein Theil des Wärmevorraths eines Systems selbst in chemische Energie übergehen kann.

Energie consumirende Vorgänge, welche durch Licht oder Elektricität hervorgebracht werden, sind von jeher durch die specifische Wirkung jener Agentien, welche den chemischen Kräften sich entgegenstellen, erklärt worden; es sind keinenfalls rein chemische Processe. Anders liegt die Sache bezüglich der Wärme. Kein chemischer Process tritt ein, ohne dass Wärme zugegen wäre, da die betheiligten Stoffe immer warm sind. Den absoluten Nullpunkt der Temperatur, bei welchem die Stoffe keine Wärme mehr enthalten würden, vermögen wir niemals zu erreichen. Bei jeder anderen Temperatur vollziehen sich die chemischen Vorgänge zwischen den durch die Wärme bewegten Molecülen. Der Verlauf der Veränderungen, welche ein Molecül erleidet, muss darum ebensowohl von seinem eigenen Bewegungszustande, als von den von anderen Molecülen ausgehenden chemischen Kräften bedingt sein. Nun ist es allerdings nicht zweifelhaft, dass die Wärme bei verschiedenartigen Vorgängen in ungleichem Maasse thätig ist, manchmal nachweislich entscheidend für den Verlauf des Processes, manchmal nur die chemischen Kräfte unterstützend oder Anstoss gebend. Aber ausgeschlossen ist die Mitwirkung der Wärme in keinem Falle. Eine Unterscheidung zwischen rein chemischen Vorgängen und solchen, die unter Mitwirkung der Wärme sich vollziehen, kann in Wirklichkeit nicht durchgeführt werden. Man kann daher auch nicht a priori behaupten, wie es öfter geschehen ist, dass gewisse Vorgänge nicht möglich seien, weil sie Energie consumiren würden. Denn Wärme ist stets genug vorhanden, um den Energieverbrauch zu decken, und Wärme kann nachweislich unter Umständen in chemische Energie übergehen. Von grösster Bedeutung ist es aber, thatsächlich festzustellen, welcher Art die endothermischen Vorgänge sind und unter welchen Umständen dieselben auftreten. Wenn dies geschehen ist, bleibt noch zu erörtern, in welcher Weise die Wärme auf chemische Verbindungen überhaupt einwirkt, und ob sie ihrem Wesen nach jene endothermischen Vorgänge, bei welchen andere Formen der Energie (Licht oder Elektricität) nicht ins Spiel kommen, verursacht haben kann. Darauf wird im folgenden Capitel zurückzukommen sein.

Es ist indessen keine einfache Aufgabe, die Natur der Wärme absorbirenden Vorgänge zu erkennen. Man findet zwar, sowohl durch Berechnung mittelst der bekannten Bildungswärmen der betheiligten Verbindungen, als auch durch directe calorimetrische Messungen, für zahlreiche chemische Vorgänge negative Wärmewerthe. Allein diese Wärmewerthe beziehen sich zunächst auf den betreffenden Vorgang im Ganzen, wie derselbe durch den Zustand der betheiligten Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur vor und nach der Reaction definirt ist. Für die vorliegende Frage

vereinigt, beruht daher allein auf dem Stosse, den die plötzliche starke Erhitzung bewirkt.

492. Durch die dargelegten Betrachtungen ist nun erwiesen, dass das Bestreben der chemischen Kräfte, Veränderungen unter Wärmeentwickelung hervorzubringen, vorherrschend den Verlauf chemischer Reactionen bestimmt. Die grösste Mehrzahl aller chemischen Vorgänge, die unter gewöhnlichen Bedingungen von selbst eintreten, oder die durch besondere Umstände zu Stande gebracht werden können, verlaufen unter Wärmeentwickelung. Aber es giebt auch chemische Processe, bei welchen die chemische Energie des betroffenen Systems zunimmt, indem die chemischen Kräfte überwunden werden. Der Eintritt solcher Vorgänge ist stets an die Bedingung geknüpft, dass Energie in irgend einer Form verfügbar sei oder zugeführt werde, um die nöthige Arbeit zu leisten. Im Gegensatze zu den exothermischen Reactionen müssen neben den chemischen Kräften noch andere Ursachen thätig sein, durch welche Energie zur Verfügung gestellt wird.

Durch mechanische Mittel allein kann ein Vorgang gegen das Streben der chemischen Kräfte nicht hervorgebracht werden. Durch Stoss oder Schlag lässt sich wohl das Moleculargebäude chemischer Verbindungen soweit erschüttern, dass den chemischen Kräften freies Spiel wird; aber gegen diese Kräfte vermögen wir die Atome mechanisch nicht zu trennen oder in bestimmter Art zu verbinden. — Auch durch Contactwirkungen können solche Vorgänge nicht zu Stande kommen, wenn nicht andere Kräfte gleichzeitig mitwirken; denn die wirksamen Substanzen, die am Ende der Reaction unverändert wieder erscheinen, können keine Energie abgegeben haben.

Der elektrische Strom aber kann die Energie liefern, welche zur Ueberwindung der chemischen Kräfte nöthig ist; sehr bedeutende Mengen chemischer Energie werden oft mit dessen Hülfe erzeugt. Bei der elektrolytischen Zerlegung des Baryumchlorids müssen z. B. 194 Cal. für jedes Moleculargewicht zugeführt werden. — Unter dem Einflusse dielektrischer Spannung können gleichfalls Energie consumirende Vorgänge stattfinden, die Bildung von Ozon z. B., bei welcher 70 Cal. verbraucht werden. — Auch das Licht ist öfter in gleicher Weise bei chemischen Vorgängen betheiligt. Bromwasser verwandelt sich im Lichte in Bromwasserstofflösung und freien Sauerstoff, wozu 11,6 Cal. geliefert werden müssen. Die Energie der Lichtstrahlen bewirkt auch durch einen complicirteren Vorgang die Zersetzung der Kohlensäure in den grünen Pflanzen; sie speichert sich dabei in grosser Menge als chemische Energie auf, die bei der Verbrennung des Holzes wieder zum Vorschein kommt.

Endlich kann durch die Wärme Energie zu chemischen Veränderungen geliefert werden. In der Hitze vollziehen sich zahlreiche Energie consumirende Vorgänge, z. B. die Spaltung von Salmiak in Ammoniak und Chlorwasserstoff; in noch höherer Temperatur die Zersetzung des Wasserdampfes in seine Elemente, oder die Umsetzung von Kohlendioxyd mit Kohle zu Kohlenoxyd. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur enthält jeder Stoff Wärme, die unter Umständen in chemische Energie umgewandelt werden kann. Man beobachtet sogar Vorgänge, welche ohne Wärmezufuhr von aussen, unter Abkühlung der reagiren-

den Stoffe, sich vollziehen. Die Einwirkung eines Ueberschusses von Salpetersäure auf Natriumsulfatlösung z. B. erfordert 3,8 Cal., die Auflösung von Silbercarbonat in Salpetersäure 9,2 Cal.; beide Reactionen sieht man unter Temperaturerniedrigung eintreten. Bei manchen Vorgängen, z. B. bei der verwickelten Reaction zwischen Jodphosphonium und Phosphortrichlorid, ist die Abkühlung stark genug, um ohne jede Messung bemerklich zu sein. Man sieht daraus, dass nicht nur die von aussen künstlich zugeführte Wärme, sondern auch ein Theil des Wärmevorraths eines Systems selbst in chemische Energie übergehen kann.

Energie consumirende Vorgänge, welche durch Licht oder Elektricität hervorgebracht werden, sind von jeher durch die specifische Wirkung jener Agentien, welche den chemischen Kräften sich entgegenstellen, erklärt worden; es sind keinenfalls rein chemische Processe. Anders liegt die Sache bezüglich der Wärme. Kein chemischer Process tritt ein, ohne dass Wärme zugegen wäre, da die betheiligten Stoffe immer warm sind. Den absoluten Nullpunkt der Temperatur, bei welchem die Stoffe keine Wärme mehr enthalten würden, vermögen wir niemals zu erreichen. Bei jeder anderen Temperatur vollziehen sich die chemischen Vorgänge zwischen den durch die Wärme bewegten Molecülen. Der Verlauf der Veränderungen, welche ein Molecül erleidet, muss darum ebensowohl von seinem eigenen Bewegungszustande, als von den von anderen Molecülen ausgehenden chemischen Kräften bedingt sein. Nun ist es allerdings nicht zweifelhaft, dass die Wärme bei verschiedenartigen Vorgängen in ungleichem Maasse thätig ist, manchmal nachweislich entscheidend für den Verlauf des Processes, manchmal nur die chemischen Kräfte unterstützend oder Anstoss gebend. Aber ausgeschlossen ist die Mitwirkung der Wärme in keinem Falle. Eine Unterscheidung zwischen rein chemischen Vorgängen und solchen, die unter Mitwirkung der Wärme sich vollziehen, kann in Wirklichkeit nicht durchgeführt werden. Man kann daher auch nicht a priori behaupten, wie es öfter geschehen ist, dass gewisse Vorgänge nicht möglich seien, weil sie Energie consumiren würden. Denn Wärme ist stets genug vorhanden, um den Energieverbrauch zu decken, und Wärme kann nachweislich unter Umständen in chemische Energie übergehen. Von grösster Bedeutung ist es aber, thatsächlich festzustellen, welcher Art die endothermischen Vorgänge sind und unter welchen Umständen dieselben auftreten. Wenn dies geschehen ist, bleibt noch zu erörtern, in welcher Weise die Wärme auf chemische Verbindungen überhaupt einwirkt, und ob sie ihrem Wesen nach jene endothermischen Vorgänge, bei welchen andere Formen der Energie (Licht oder Elektricität) nicht ins Spiel kommen, verursacht haben kann. Darauf wird im folgenden Capitel zurückzukommen sein.

Es ist indessen keine einfache Aufgabe, die Natur der Wärme absorbirenden Vorgänge zu erkennen. Man findet zwar, sowohl durch Berechnung mittelst der bekannten Bildungswärmen der betheiligten Verbindungen, als auch durch directe calorimetrische Messungen, für zahlreiche chemische Vorgänge negative Wärmewerthe. Allein diese Wärmewerthe beziehen sich zunächst auf den betreffenden Vorgang im Ganzen, wie derselbe durch den Zustand der betheiligten Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur vor und nach der Reaction definirt ist. Für die vorliegende Frage

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Zahlen ist freilich der Wärmewerth der Umwandlung fester in gasförmige Stoffe enthalten; die Verdampfungswärme allein erreicht jedoch niemals so grosse Beträge, wenn sie nicht von Zersetzung begleitet ist (§. 447). — Ueberdies beobachtet man auch endothermische Zersetzungen im Gaszustande. Gasförmiges Amylenbromhydrat z. B. spaltet sich gegen 200° in Amylen und Bromwasserstoff, wozu etwa 13 Cal. verbraucht werden.

Viele Hydroxyde geben bei mehr oder weniger starkem Erhitzen Wasser ab, z. B. Calciumhydroxyd bei Rothgluth, Schwefelsäure schon von 30° an und vollständiger über dem Siedepunkte zwischen 400 bis 500°. Die Zersetzung würde bei gewöhnlicher Temperatur für CaO_2H_2 15,5 Cal., für SO_4H_2 21,3 Cal. erfordern, wobei das abgeschiedene Wasser als flüssig angenommen ist. — Die Krystallwasserverbindungen zerlegen sich gleichfalls unter Atmosphärendruck bei Temperaturen, die 100° wenig übersteigen, und dabei werden bis gegen 5 Cal. verbraucht für je ein H_2O, wenn man sich dasselbe als flüssiges Wasser abgeschieden denkt (§. 453). In Wirklichkeit erfordert die Abspaltung von Wasser beträchtlich grösseren Energieaufwand, weil das Wasser als Dampf abgegeben wird. Doch enthalten schon die auf flüssiges Wasser bezogenen Wärmewerthe die Energiedifferenz für eine Aenderung des Aggregatzustandes, da in den festen Hydroxyden und Krystallwasserverbindungen auch das Wasser fest ist. Um dieselbe thunlichst zu eliminiren, kann man sich das Wasser auch im festen Zustande, als Eis, abgeschieden denken. Die angegebenen Wärmewerthe müssen alsdann um die Schmelzwärme des Eises (1,44 Cal. für ein H_2O) verkleinert werden. Da aber selbst in den Krystallwasserverbindungen die Aufnahme von einem Moleculargewicht Wasser fast immer mehr als 1,44 Cal. entwickelt, so bleibt noch ein positiver Wärmewerth, der allein auf Rechnung des chemischen Vorganges gesetzt werden kann.

Endothermische Zersetzung trifft man besonders häufig an den höheren Verbindungsstufen, an den Doppelverbindungnn und an den sogenannten Molecularverbindungen. Dabei ist zu bemerken, dass diese Verbindungen derartige Zersetzungen nicht nur für sich allein erleiden können, sondern auch bei Gegenwart anderer Stoffe, in Lösungen oder gleichzeitig mit anderen Veränderungen, welche ihre Bestandtheile treffen. Man muss z. B. annehmen, dass das Natriumsulfat oder das Kobaltchlorid in Lösung als Krystallwasserverbindungen enthalten sind, welche durch Temperaturerhöhung zersetzt werden (§§. 35, 36), und für viele andere Salze und Säuren ist die Existenz von Hydraten in wässeriger Lösung und die Zersetzung derselben durch Temperaturerhöhung wahrscheinlich. — Dass die Auflösung von Doppelsalzen von endothermischer Zersetzung begleitet ist, wurde aus der Lösungswärme geschlossen, welche kleiner ist als die Summe der Lösungswärmen der Bestandtheile (§. 454).

Zersetzungen, welche die Stoffe für sich allein erleiden können, müssen nothwendig berücksichtigt werden, um den Mechanismus der Reactionen zu verstehen, bei welchen die zersetzbaren Stoffe betheiligt sind. Die näheren Umstände solcher Zersetzungen werden als Wirkungen der Wärme im nächsten Capitel eingehender betrachtet werden (§. 523 ff.). Hier genügt es, auf eine gemeinsame Eigenthümlichkeit derselben hinzuweisen. Alle endothermischen Zersetzungen sind im Allgemeinen nur partiell. Der Grad der Zersetzung hängt von der Temperatur und von dem Mengenverhältniss der Zersetzungsproducte ab. Durch Tempe-

obgleich die Verbrennungswärme im Allgemeinen in der Hitze, wo die Verbrennung stattfindet, nicht wesentlich grösser ist als bei gewöhnlicher Temperatur. — Chlor greift leichter an, wenn Chloride mit positiver Bildungswärme entstehen können. Aber Chlor und Wasserstoff z. B. bleiben im Dunkeln ohne Einwirkung auf einander, obgleich der Gaszustand beider Elemente möglichst innige Berührung sichert, und mit Kohlenstoff verbindet sich Chlor unter keinen Umständen direct, obgleich die Vereinigung keine unbeträchtliche Wärmemenge (28,2 Cal. für flüssiges CCl_4) erzeugen würde. — Die Umsetzung des Kohlenstofftetrachlorids mit Wasser zu Kohlensäure und Chlorwasserstoff würde für gleiche Chlormengen mehr Wärme entwickeln, als z. B. die analoge Zersetzung des Siliciumchlorids oder der Chloride des Phosphors. Aber während die letzteren sich rasch zersetzen, bleibt das Kohlenstoffchlorid in Berührung mit Wasser unverändert, obgleich man die Reaction mit doppelter Wahrscheinlichkeit erwarten sollte, weil sie exothermisch ist, und nach Analogie. — Solche Beispiele könnten für chemische Vorgänge verschiedenster Art noch zahlreich zusammengestellt werden.

Man findet häufig als ausreichende Erklärung auffallender chemischer Reactionen die Thatsache hingestellt, dass dieselben mit Wärmeentwickelung vor sich gehen. Den angeführten Erscheinungen gegenüber ist diese Erklärung offenbar ohne Bedeutung. Die gegenseitige Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und Silberoxyd in Silber, Sauerstoff und Wasser ist z. B. exothermisch. (Die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds entwickelt für ein Moleculargewicht 23,1, die Zerlegung des Silberoxyds verbraucht 5,9 Cal. Im Ganzen werden also 17,2 Cal. frei.) Aber damit allein ist diese merkwürdige Reaction, die fast ohne Analogien dasteht, keineswegs befriedigend erklärt, so lange zahlreiche andere exothermische Reactionen, die man überdies nach Analogien schon erwarten dürfte, nicht ohne Weiteres eintreten.

490. Wenn zwischen gegebenen Stoffen eine exothermische Reaction wirklich eintritt, so bilden sich nicht immer diejenigen Producte, welche die grösstmögliche Wärmeentwickelung ergeben würden. Der Grund dieser Erscheinung ist zuweilen, dass jene Producte in der höheren Temperatur, welche während der Reaction herrscht, nicht beständig sind. Schwefel verbrennt z. B. bei Ueberschuss von Sauerstoff nur zu Dioxyd, oder Arsen zu Trioxyd, obgleich die Bildung der höheren Oxydationsstufen noch bedeutend mehr Wärme entwickeln würde. Aber bei der durch die Verbrennung erzeugten Temperatur werden Schwefeltrioxyd und Arsenpentoxyd in Sauerstoff und die niedrigeren Oxydstufen zersetzt, und nach der Abkühlung können sich diese Zersetzungsproducte nicht mehr direct vereinigen. Die Bildung der höheren Oxyde kommt vermuthlich aus diesem Grunde durch Verbrennung nicht zu Stande.

Aber in anderen Fällen findet man deutlich ausgesprochen grösseren Widerstand gerade gegen diejenigen Vorgänge, welche grössere Wärmemengen entwickeln würden. Die Betrachtung der chemischen Erscheinungen allein hat dargethan (§. 367), dass diejenigen einfacheren Reactionen, welche auf dem Austausche einzelner Bestandtheile ohne Zerstörung des Typus der betheiligten Verbindungen beruhen, leichter und häufiger eintreten, als tiefergehende Umsetzungen und Zersetzungen.

Die calorimetrische Untersuchung lehrt aber, dass gerade die einfacheren Reactionen in der Regel geringere Wärmemengen entwickeln als die möglichen tiefer greifenden Veränderungen.

Wenn Chlor auf Methan einwirkt, so entstehen Substitutionsproducte des Methans bis zum Tetrachlorid neben Chlorwasserstoff durch einfachen Austausch. Diese Reaction entwickelt für die Einwirkung von je einem Moleculargewicht Chlor im Durchschnitt 22 Cal. (§. 482). Durch dieselbe Chlormenge könnten aber 33 Cal. erzeugt werden, wenn Kohlenstoff ausgeschieden und alles Chlor mit Wasserstoff verbunden würde. Trotzdem vollzieht sich in niedriger Temperatur nur die Substitution und nicht die Zersetzung, welche den Typus zerstören würde. — Die Reaction von Chlor auf Quecksilberoxyd oder Kalilauge, welche Chlormonoxyd oder Kaliumhypochlorid erzeugt, giebt nicht die grösstmögliche Wärmeentwickelung. Mehr Wärme würde entbunden, wenn freier Sauerstoff neben Quecksilberchlorid oder Chlorkalium entstände. Aber dennoch findet bei gewöhnlicher Temperatur nur die einfachere Reaction statt, die weniger beständige Verbindungen liefert. — Unbeständige und selbst explosive Salze bilden sich sehr häufig auf demselben Wege wie andere beständige, durch Neutralisation oder Umsetzung, obgleich tiefergehende Zersetzungen mehr Wärme frei machen könnten. Eine Lösung von Ammoniumnitrit z. B. wird erhalten durch Vermischen der Lösungen von Silbernitrit und Chlorammonium, und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure krystallisirt aus der Lösung auch das trockene Salz. Bei gelindem Erwärmen aber zersetzt sich das Salz und seine Lösung in Stickstoff und Wasser, wobei 71,8 Cal. frei werden. Um diesen Betrag könnte der Wärmewerth der Reaction zwischen Silbernitrit und Chlorammonium grösser sein, wenn die Zersetzung gleichzeitig mit der Umsetzung eintreten würde. — Silberoxyd bildet mit wässeriger Oxalsäure Silberoxalat, welches durch Erhitzen oder durch Schlag zu explosiver Zersetzung in Silber und Kohlendioxyd gebracht werden kann. Die Neutralisationswärme des Oxalates beträgt: $(Ag_2O, C_2O_4H_2Aq) = 25{,}8$ Cal., der Wärmewerth der weiter gehenden Zersetzung: $-(Ag_2, 2CO_2) = 29{,}7$ Cal. Demnach würden 55,5 Cal. entwickelt, wenn sich statt des Salzes sogleich dessen Zersetzungsproducte bildeten.

Die Reduction der Salpetersäure und Nitrate würde dann am meisten Wärme entwickeln, wenn sich freier Stickstoff abschiede (§. 486). Aber dennoch bilden sich gewöhnlich, wenn nicht höhere Temperatur mitwirkt, niedrige Oxyde des Stickstoffs, oder Ammoniak, oder gar Hydroxylamin, mit kleinerem Wärmewerthe. Die Auflösung von einem Atomgewichte Kupfer in verdünnter Salpetersäure entwickelt 28,1 Cal., wenn Stickoxyd, dagegen 46,4 Cal., wenn freier Stickstoff auftritt, und trotzdem kann mit der nöthigen Vorsicht durch die Reaction fast reines Stickoxyd erhalten werden.

Wenn Zink (oder andere Metalle) auf Schwefelsäure einwirkt, können auch verschiedene Processe mit ungleichem Wärmewerthe eintreten. Es kann Wasserstoff ausgeschieden werden, oder die Schwefelsäure kann theilweise zu schwefliger Säure und schliesslich zu Schwefelwasserstoff reducirt werden. Alle drei Vorgänge sieht man unter geeigneten Umständen wirklich eintreten, die letzteren namentlich bei höherer Temperatur und stärkerer Concentration der Säure. In verdünnter

obgleich der chemische Process an sich Wärme entwickelt. Bei gewöhnlicher Temperatur kommt namentlich die Verflüssigung fester Körper in Betracht und es scheint, dass überall, wo man beträchtliche Abkühlung beobachtet, z. B. bei der Wechselwirkung der Stoffe, die zu Kältemischungen dienen, der Wärmeverbrauch zum grossen Theil durch die Aggregationsänderung und nicht durch chemische Processe hervorgebracht wird, oder wenigstens nicht durch die Umsetzung, welche dem ganzen Vorgange zu Grunde liegt.

Als Kältemischung wird z. B. häufig eine Mischung von festem Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, mit concentrirter Salzsäure benutzt. Die Mischung kühlt sich um circa 30° ab, indem Chlornatrium gebildet wird, welches sich zum grössten Theil fest und wasserfrei abscheidet. Zugleich muss das Krystallwasser des Glaubersalzes abgespalten und verflüssigt werden, und hierzu wird der grösste Antheil der absorbirten Wärme verbraucht; denn wenn man das Glaubersalz zuvor in seinem Krystallwasser (bei 33°) schmilzt, so tritt dieselbe Umsetzung ein, aber nur von geringfügiger Temperaturänderung begleitet. — Starke Abkühlung beobachtet man auch, wenn man Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, mit Natriumcarbonat, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, oder Glaubersalz mit krystallisirtem Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$, in festem Zustande zusammenreibt. In beiden Fällen entstehen wasserfreie Salze, die sich, soweit sie löslich sind, in dem flüssig abgeschiedenen Krystallwasser lösen, und die Wärmeabsorption entstammt wesentlich diesen Aggregationsänderungen. Man berechnet z. B. den Wärmewerth der lezteren Umsetzung zwischen den krystallwasserhaltigen Salzen gleich — 16,1 Cal., wenn flüssiges Wasser nebenbei entsteht, zwischen den wasserfreien Salzen aber gleich + 9,9 Cal.

Wenn Niederschläge aufgelöst werden, findet Wärmeverbrauch statt, welcher häufig den positiven Wärmewerth der chemischen Reaction zu verdecken scheint. Verdünnte Salpetersäure löst z. B. Silberacetat und Silbercarbonat, die in Wasser unlöslich sind, indem sie die Säuren dieser Salze verdrängt. Beide Vorgänge sind im Ganzen endothermisch. Berechnet man aber die Wärmewerthe unter der Voraussetzung, dass die unlöslichen Silbersalze in festes Nitrat umgewandelt würden, so findet man dieselben positiv. Die Auflösung des Silberacetats in verdünnter Salpetersäure absorbirt 3,50 Cal.; die Lösungswärme des entstehenden Silbernitrats in Wasser beträgt aber $(AgNO_3, Aq) = -5.44$ Cal. Wenn daher durch die Umsetzung festes Nitrat entstände, so würden $-3,50 + 5.44 = 1.94$ Cal. entwickelt werden. — Die Auflösung des Silbercarbonats absorbirt 9,2 Cal. (für Ag_2CO_3), wenn CO_2 gasförmig entweicht. Einen Theil dieser Wärmemenge beansprucht die Verflüchtigung des Kohlendioxyds. Nimmt man an, dass Kohlensäure gelöst bleibt, wie es vor der Reaction die Salpetersäure war, so berechnet sich die Reactionswärme nur noch zu — 3,30 Cal. Denkt man sich ferner, dass das entstehende Silbernitrat in demselben festen Aggregatzustande auftrete wie das zersetzte Carbonat, so findet man wieder positiven Wärmewerth; denn wenn die Lösungswärme von $2AgNO_3$ (-2×5.44) abgezogen wird, so bleiben $-3,30 + 10,88 = 7,58$ Cal. — Durch die Art der Berechnung ist in diesen Beispielen der Einfluss der Aggregationsänderungen thunlichst eliminirt, da die entsprechenden Verbindungen vor und nach der Reaction in gleichem Zustande angenommen sind. Es ist daher wahrscheinlich,

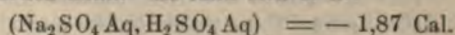
dass die betrachteten *chemischen Processe an sich exothermisch* sind, während der *Wärmeverbrauch von der begleitenden Zustandsänderung* herrührt.

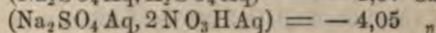
Die gleiche Betrachtung beseitigt jedoch keineswegs überall die negative Reactionswärme. *Calciumoxalat* wird gleichfalls durch verdünnte Salpetersäure (im Ueberschuss) gelöst, unter Absorption von 8,7 Cal. für CaC_2O_4. Die Lösungswärme des entstehenden *Calciumnitrats* ist aber positiv (+ 3,95 Cal.). Daher bleibt in diesem Falle die Reactionswärme negativ (— 8,7 — 3,95 = — 12,65 Cal.), auch wenn man sich das unlösliche Oxalat in festes Nitrat umgewandelt denkt.

496. Nun kommt aber bei jeder Reaction, an welcher *gelöste Stoffe* betheiligt sind, noch ein anderer Umstand in Betracht. Man weiss zwar wenig Sicheres über den Zustand der Bestandtheile einer Lösung, aber man weiss doch, dass die Lösungswärmen der Stoffe, welche durch Umsetzung in einer Lösung aus einander entstehen, sehr ungleich sein können. Wenn also durch eine Reaction ein Stoff aus einer Lösung entfernt und ein anderer dafür eingesetzt wird, so entspricht diese Veränderung einer Energiedifferenz, die negativ sein und eventuell den positiven Wärmewerth des chemischen Vorganges selbst verdecken kann. Man hat die Ansicht ausgesprochen, dass dieser Einfluss des Lösungsmittels nicht in Betracht komme für den Verlauf der Reaction, dass vielmehr *dieser Verlauf allein durch den Wärmewerth der Umsetzung, bezogen auf die von dem Lösungsmittel getrennten Stoffe, bestimmt werde.* Man hat geglaubt, mit dieser Annahme den Grundsatz aufrecht halten zu können, dass nur exothermische Reactionen möglich seien. Denn in der That wird häufig der Wärmewerth solcher Reactionen, die sich zwischen gelösten Stoffen unter Wärmeabsorption vollziehen, positiv, wenn man denselben auf die von dem Lösungsmittel getrennten Stoffe bezieht.

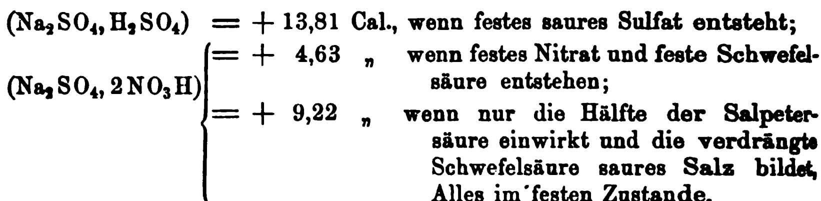
In dem schon betrachteten Beispiele der Zersetzung von Calciumoxalat durch Salpetersäure wird an Stelle der *Salpetersäure* in die Lösung *Oxalsäure* gebracht. Nun ist die Lösungswärme der Oxalsäure $(C_2H_2O_4, Aq) = -2{,}26$, und diejenige der äquivalenten Menge Salpetersäure $2(NO_3H, Aq) = +2 \times 7{,}5$ Cal. Die Differenz der Lösungswärmen beider Säuren veranlasst demnach einen Wärme*verbrauch* von $2 \times 7{,}5 - (-2{,}26) = 17{,}26$ Cal. Da die ganze Reaction nur 12,75 Cal. absorbirt, wenn festes Calciumnitrat entsteht, so müsste die Umsetzung zwischen den *vier festen von dem Lösungsmittel getrennten* Stoffen 17,26 — 12,75 = 4,41 Cal. *entwickeln*; die Reactionswärme würde positiv.

Dieselbe Annahme gestattet in gleicher Weise den negativen Wärmewerth mehrerer Reactionen zu erklären, die sich ausschliesslich *zwischen gelösten* Stoffen vollziehen. Es wurde schon besprochen (§. 469), dass Wärme absorbirt wird, wenn zu gelösten *Sulfaten Schwefelsäure* gebracht wird, so dass sich *saure Salze* in der Lösung bilden können, oder *Salpetersäure*, so dass ein Theil der Schwefelsäure des Sulfats *verdrängt* werden kann. Es fand sich z. B.:


$$(Na_2SO_4Aq, H_2SO_4Aq) = -1{,}87 \text{ Cal.}$$


$$(Na_2SO_4Aq, 2NO_3HAq) = -4{,}05 \text{ "}$$

Berechnet man die Wärmewerthe der Reactionen, welche in den Lösungen vermuthlich eingetreten sind, für die von dem Lösungsmittel getrennten festen Körper, so ergiebt sich:



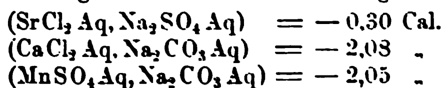
$(Na_2SO_4, H_2SO_4) = +13{,}81$ Cal., wenn festes saures Sulfat entsteht;

$(Na_2SO_4, 2NO_3H)$ $= +4{,}63$ „ wenn festes Nitrat und feste Schwefelsäure entstehen;
$= +9{,}22$ „ wenn nur die Hälfte der Salpetersäure einwirkt und die verdrängte Schwefelsäure saures Salz bildet, Alles im festen Zustande.

Ebenso berechnet man positiven Wärmewerth für die Einwirkung von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure auf trockenes Fluornatrium, während man in wässeriger Lösung Wärmeabsorption beobachtet, wenn Fluorwasserstoff aus dem Natriumsalze durch Chlorwasserstoff verdrängt wird (§. 470). Man findet $(NaFl\,Aq, HCl\,Aq) = -2{,}36$ Cal., dagegen für die ungelösten Stoffe $(NaFl, HCl) = +4{,}1$ Cal. Die Umkehrung des Vorzeichens der Reactionswärme rührt in diesem Falle hauptsächlich daher, dass die Lösungswärme des Chlorwasserstoffs (17,3 Cal.) beträchtlich grösser ist als die des Fluorwasserstoffs (11,8 Cal.), während gleichzeitig die Lösungswärme des Chlornatriums (— 1,2 Cal.) kleiner ist als die des Fluornatriums (— 0,2 Cal.). Der negative Wärmewerth der Reaction in der Lösung wird dadurch hervorgebracht, dass die Lostrennung von HCl und NaFl aus der Lösung viel mehr Wärme verbraucht, als die Lösung der Reactionsproducte, Chlornatrium und Fluorwasserstoff, wieder erzeugt.

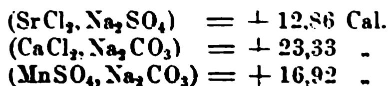
Die Bildung von Niederschlägen aus gelösten Stoffen geschieht gewöhnlich unter Wärmeentwickelung, und der Wärmewerth der betreffenden Reactionen bleibt auch positiv, wenn man die von der Lösung getrennten Stoffe in Betracht zieht. Man findet z. B. den Wärmewerth für die Umsetzung zwischen Baryumchlorid und Natriumsulfat in wässeriger Lösung + 5,24 Cal., zwischen den festen wasserfreien Salzen + 9,97 Cal., oder für die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Chlorkalium in Lösung + 15,87 Cal., zwischen den festen Salzen + 13,51 Cal. Der Wärmewerth der Umsetzungen wird in dem einen Falle grösser, in dem anderen kleiner, doch bleibt das Vorzeichen desselben positiv.

Zuweilen beobachtet man auch bei der Bildung von Niederschlägen Wärmeabsorption; dieselbe wird aber gleichfalls in Wärmeentwickelung verkehrt, wenn man sich alle reagirenden Stoffe von dem Lösungsmittel getrennt denkt. Es ergab sich z. B. in wässeriger Lösung:



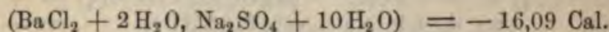
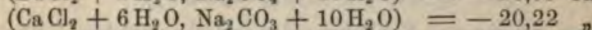
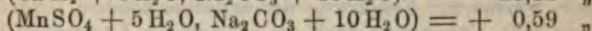
$(SrCl_2\,Aq, Na_2SO_4\,Aq) = -0{,}30$ Cal.
$(CaCl_2\,Aq, Na_2CO_3\,Aq) = -2{,}03$ „
$(MnSO_4\,Aq, Na_2CO_3\,Aq) = -2{,}05$ „

Berechnet man aber mit Hülfe der Lösungswärmen die Umsetzungswärme für die festen wasserfreien Salze, so erhält man:



$(SrCl_2, Na_2SO_4) = +12{,}86$ Cal.
$(CaCl_2, Na_2CO_3) = +23{,}33$ „
$(MnSO_4, Na_2CO_3) = +16{,}92$ „

497. Die angeführten Beispiele scheinen somit die in Rede stehende Ansicht zu bestätigen; dieselbe führt jedoch in anderen Fällen auf Schwierigkeiten und Widersprüche. Es wäre unerlaubte Willkür, den Wärmewerth, welcher den Verlauf einer Reaction in wässeriger Lösung bestimmen soll, stets auf die von der Lösung getrennten wasserfreien Stoffe zu beziehen. In Wahrheit kann nur der Zustand in Betracht kommen, in dem sich die reagirenden Stoffe im Momente der Reaction wirklich befinden. Es ist aber unwahrscheinlich, dass gelöste feste oder gasförmige Stoffe in der Lösung noch fest oder gasförmig seien, und ausserdem kann die chemische Wechselwirkung zwischen den gelösten Stoffen und dem Lösungsmittel, namentlich die Bildung von Hydraten und Krystallwasserverbindungen, nicht unbeachtet bleiben. — Krystallwasserverbindungen, wie $BaCl_2 + 2H_2O$, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, $CaCl_2 + 6H_2O$ oder $Na_2CO_3 + 10H_2O$, die in feuchter Luft beständig sind oder gar Wasserdampf aufnehmen, können schwerlich in wässeriger Lösung als wasserfreie Salze angenommen werden. Die oben angeführten Umsetzungen solcher Salze in Lösung vollziehen sich daher höchst wahrscheinlich zwischen den Krystallwasserverbindungen. Berechnet man aber die Reactionswärme unter dieser Voraussetzung, so findet man dieselbe oft wieder **negativ**, wo sie für die wasserfreien Salze positiv war, z. B.:


$(BaCl_2 + 2H_2O,\ Na_2SO_4 + 10H_2O) = -16{,}09$ Cal.

$(CaCl_2 + 6H_2O,\ Na_2CO_3 + 10H_2O) = -20{,}22$ „

$(MnSO_4 + 5H_2O,\ Na_2CO_3 + 10H_2O) = +\ 0{,}59$ „

Man sieht, dass die Umsetzung zwischen den trockenen Krystallwasserverbindungen nur in dem dritten dieser Beispiele, wo wieder eine Verbindung mit Krystallwasser entsteht, $(Na_2SO_4 + 10H_2O)$, Wärme entwickelt. In den beiden anderen Fällen dagegen werden beträchtliche Wärmemengen absorbirt. Das Krystallwasser wird hier während der Umsetzung völlig abgegeben, da wasserfreie Salze ($BaSO_4$, $CaCO_3$ und $NaCl$) sich bilden. Bei der Berechnung ist das abgeschiedene Wasser flüssig angenommen. Wollte man sich dasselbe wie die Salze **fest** denken, so käme die Schmelzwärme des Eises in Abzug, die 1,44 Cal. für je ein H_2O beträgt. Dadurch würden sämmtliche Reactionswärmen wieder **positiv**. — Es ist also der Wärmewerth der Umsetzung z. B. zwischen **Chlorcalcium** und **Natriumcarbonat** in wässeriger Lösung negativ, für die festen wasserfreien Verbindungen positiv, für die Krystallwasserverbindungen, wenn flüssiges Wasser entsteht, negativ, und wenn festes Wasser angenommen wird, positiv. Welcher dieser Wärmewerthe muss als maassgebend betrachtet werden, wenn überhaupt das Vorzeichen der Reactionswärme den Verlauf einer Reaction **nothwendig** bestimmt?

498. Wenn nun aber einerseits Zweifel bestehen über den Zustand der reagirenden Stoffe im Momente der Reaction in einer Lösung, so ist andererseits unbestreitbar, dass **die Gegenwart des Lösungsmittels** die chemischen Eigenschaften der gelösten Stoffe abändern kann. Zahlreiche Beispiele haben schon bewiesen (§§. 486, 487), dass Umsetzungen zwischen gelösten Stoffen nicht nur entgegengesetztes Vorzeichen ihres Wärmewerthes haben, sondern auch in entgegengesetztem Sinne verlaufen können als zwischen denselben Stoffen bei Ausschluss des Lösungsmittels;

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] Mitwirkung des Lösungsmittels gänzlich abzusehen.

199. Ein anderes bemerkenswerthes Beispiel lehrt noch deutlicher, dass der Verlauf einer Reaction und das Vorzeichen ihres Wärmewerthes nicht unmittelbar und nothwendig in Zusammenhang stehen. Man weiss, dass Schwefelwasserstoff und Jod bei Gegenwart von Wasser Jodwasserstoff bilden unter Abscheidung von Schwefel, während gasförmiger Jodwasserstoff mit Schwefel bei Ausschluss von Wasser sich umgekehrt zu Schwefelwasserstoff und Jod umsetzen. Diese Umkehrung der Reaction correspondirt wieder mit dem entgegengesetzten Vorzeichen der Reactionswärme unter den verschiedenen Umständen. Denn der Wärmewerth der Umsetzung nach der Gleichung

$$2JH + S = H_2S + J_2$$

beträgt bei Ausschluss von Wasser:

$$(2\,JH, S) = +\,16{,}7 \text{ Cal.},$$

und für die umgekehrte Reaction bei Gegenwart von Wasser:

$$(H_2S, J_2, Aq) = +\,17{,}0 \text{ Cal.}$$

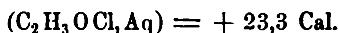
Die positive Reactionswärme rührt in letzterem Falle wesentlich von der grossen Absorptionswärme des Jodwasserstoffs her. Die angegebene Zahl gilt indessen genau nur beim Beginn der Reaction, wenn noch kein Jodwasserstoff in dem Wasser gelöst ist; dieselbe ist berechnet mit Hülfe der Lösungswärme des Jodwasserstoffs in reinem Wasser. Im späteren Verlaufe der Umsetzung wird die Reactionswärme kleiner, weil die Absorption des entstehenden Jodwasserstoffs in einer Jodwasserstofflösung weniger Wärme entwickelt (§. 449). Sind in 100 H_2O bereits x J H gelöst, so ist die Reactionswärme gleich $-\,21{,}4 + 2(xJH + 100\,H_2O, JH)$. Der Wärmewerth bleibt positiv, so lange die Absorption des neugebildeten Jodwasserstoffs mehr als 10,7 Cal. für ein J H entwickelt. Nun berechnet man auf dem in §. 449 angedeuteten Wege für die Lösungswärme des Jodwasserstoffs in verschieden concentrirten Jodwasserstofflösungen:

x	$(xJH + 100\,H_2O, JH)$
1	19,18 Cal.
10	18,50 „
15	17,92 „
20	17,02 „
25	15,68 „
30	13,49 „
33,3	11,22 „
35	9,69 „

Die Bildung von Jodwasserstoff würde danach in der concentrirtesten der untersuchten Lösungen endothermisch sein. Wenn der Verlauf der Reaction in unmittelbarem Zusammenhange mit dem Vorzeichen ihres Wärmewerthes stände, so müsste die Umsetzung aufhören, sobald das vorhandene Wasser so viel Jodwasserstoff aufgenommen hat, dass auf 100 H_2O etwa 34 JH kommen. In der That hört nun die Reaction auf, aber schon bei viel geringerer Concentration. Der Gehalt der Lösung steigt, bis ihr specifisches Gewicht 1,56 beträgt; sie enthält alsdann etwa 14 JH auf 100 H_2O. Es könnte in dieser Lösung noch einmal so viel Jodwasserstoff unter Wärmeentwickelung gebildet und aufgelöst werden. Anstatt der Bildung von Jodwasserstoff beobachtet man aber in concentrirten Lösungen, z. B. schon in einer solchen mit 20 JH auf 100 H_2O (die das specifische Gewicht 1,67 besitzt und unter gewöhnlichem Luftdruck bei circa 126° unverändert destillirt), die umgekehrte Umsetzung. Schwefel und Jodwasserstoff bilden langsam Schwefelwasserstoff und Jod, und dabei muss Wärme absorbirt werden, wenn nicht die höchst con-

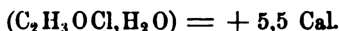
centrirte Jodwasserstofflösung angewendet wird. Die betrachtete Reaction kehrt sich also mit zunehmender Concentration um, schon lange bevor das Vorzeichen ihres Wärmewerthes verkehrt wird, und sie verläuft in demselben Sinne bei Ausschluss von Wasser und in concentrirter Lösung, auch wenn die vorhandene Wassermenge schon so gross ist, dass das Vorzeichen der Reactionswärme umgekehrt wird. Das Vorzeichen der Reactionswärme allein kann daher den Verlauf der Reaction nicht bestimmen, ob man die Reactionswärme auf die gelösten oder die ungelösten Stoffe bezogen denken will.

500. Die nähere Betrachtung des Mechanismus der Umkehrung chemischer Reactionen lehrt weiter, dass man es nicht immer als eine befriedigende Erklärung hinnehmen kann, wenn nachgewiesen wird, dass die Umkehrung unter Umständen eintritt, welche zugleich das Vorzeichen der Reactionswärme verkehren. Chloracetyl zersetzt sich mit Wasser heftig zu Essigsäure und Chlorwasserstoff. Wenn viel Wasser zugegen ist, so dass die beiden Säuren gelöst bleiben, findet sich der Wärmewerth der Reaction:



$$(C_2H_3OCl, Aq) = +23{,}3 \text{ Cal.}$$

Wenn kein Ueberschuss von Wasser vorhanden, so würde wasserfreie Essigsäure und gasförmiger Chlorwasserstoff entstehen und die Reactionswärme müsste sein:



$$(C_2H_3OCl, H_2O) = +5{,}5 \text{ Cal.}$$

Die Bildung von Acetylchlorid aus Essigsäure und gasförmigem Chlorwasserstoff durch den umgekehrten Vorgang muss daher 5.5 Cal. absorbiren. Diese umgekehrte Reaction findet aber statt, wenn Substanzen zugegen sind, die sich mit Wasser verbinden können, z. B. Phosphorpentoxyd. Die Bildung von Phosphorsäure entwickelt nun Wärme genug (nämlich 10,1 Cal. für je ein H_2O), um den ganzen Vorgang bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd exothermisch zu machen. Aber diese Thatsache allein macht den Mechanismus der Reaction noch nicht verständlich. Die Vereinigung von H_2O mit P_2O_5 erscheint unabhängig von der Bildung des Chloracetyls, und es ist nicht einzusehen, wie die Gegenwart des Phosphorpentoxyds die Reaction hervorrufen kann, welche das Wasser zur Bildung von Phosphorsäure erst liefern soll. Die Erklärung liegt aber nahe, dass zwischen Essigsäure und Chlorwasserstoff allein schon eine beginnende Umsetzung stattfinde, welche jedoch nach den Gesetzen der Massenwirkung (§. 376 ff.) begrenzt sein muss, weil die Producte derselben, Chloracetyl und Wasser, die entgegengesetzte Umsetzung einzugehen vermögen. Wenn nun durch das Phosphorpentoxyd die kleine Menge Wasser hinweggenommen wird, welche für das chemische Gleichgewicht nothwendig ist, so müssen immer neue Mengen Chloracetyl sich bilden, bis zur Vollendung der Reaction.

Dieselbe Betrachtung erklärt die Umkehrung anderer Vorgänge, namentlich auch die Umkehrung durch die Gegenwart von Wasser als Lösungsmittel. Durch die Auflösung in Wasser, wahrscheinlich durch die Bildung von Hydraten in der Lösung, werden die Eigenschaften der gelösten Stoffe abgeändert. Dadurch wird z. B. erklärt, dass Quecksilbersulfid mit gasförmigem Chlorwasserstoff sich zu Chlorid und Schwefel-

wasserstoff umsetzt, mit verdünnter Chlorwasserstofflösung jedoch nicht. Aber es wird noch nicht verständlich, warum in der wässerigen Lösung umgekehrt Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff in Sulfid und Chlorwasserstoff sich umsetzen. Der Vorgang in der Lösung ist wohl exothermisch, aber nur weil die Vereinigung des Chlorwasserstoffs mit dem Wasser grosse Wärmemengen hervorbringt. Diese Vereinigung geht aber unabhängig neben der Umsetzung einher, welche Chlorwasserstoff erzeugt, oder vielmehr sie folgt derselben; denn es scheint kaum eine andere Erklärung möglich, als wieder anzunehmen, dass die Reaction zwischen Quecksilbersulfid und Chlorwasserstoff an sich umkehrbar sei, wenn auch nur in engen Grenzen, so lange die Reactionsproducte nicht hinweggenommen werden. Eines dieser Producte, der Chlorwasserstoff, wird nun durch die Auflösung in Wasser unwirksam gemacht, und dadurch kommt die vollständige Umkehrung der Reaction in verdünnter Lösung zu Stande.

Da concentrirte Chlor- oder Jodwasserstoffsäure wie die gasförmigen Stoffe wirken können, so muss man annehmen, dass kleine Wassermengen die Eigenschaften der gelösten Verbindungen nicht so vollständig zu verändern vermögen wie grosse. Wahrscheinlich sind die in der Lösung enthaltenen Hydrate nur bei grossem Ueberschusse von Wasser beständig, in concentrirter Lösung aber partiell zersetzt. Nimmt man diesen Umstand hinzu, so lassen sich auch solche Erscheinungen verstehen, wie man sie beispielsweise bei der Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und Jod beobachtet hat. Diese Umsetzung muss für sich allein umkehrbar sein; sie wird begrenzt durch die Gegenwart einer gewissen Menge freien Jodwasserstoffs und sie kann daher voranschreiten, so lange genug Wasser vorhanden ist, um den Ueberschuss von Jodwasserstoff unwirksam zu machen. Die concentrirtesten Lösungen enthalten aber mehr wirksamen Jodwasserstoff, als das chemische Gleichgewicht erfordert; daher muss sich jetzt ein Theil desselben mit Schwefel zu Schwefelwasserstoff umsetzen.

Bei der dargelegten Erklärung bleibt das Vorzeichen der Reactionswärme ganz ausser Betracht. Es erscheint als ein gleichgültiger Umstand, dass durch die Mitwirkung von P_2O_5 oder von Wasser in den angeführten Beispielen zugleich mit der Reaction auch das Vorzeichen ihres Wärmewerthes umgekehrt wird. Wesentlich ist nur, dass die Reactionsproducte aus dem Bereich der Umsetzung entfernt oder unwirksam gemacht werden. Die Wirkung müsste dieselbe sein, wenn dies durch einen Wärme absorbirenden Vorgang, z. B. durch Verdampfung oder durch Zersetzung mittelst des elektrischen Stromes geschehen könnte. Als Grundlage der Erklärung ist jedoch angenommen, dass die betrachteten Umsetzungen reciproke seien, die für sich allein, gemäss den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, in dem einen oder in dem anderen Sinne zu Stande kommen können, trotzdem in dem einen Falle Wärme absorbirt werden muss.

501. Diejenigen reciproken Reactionen, welche durch Massenwirkung umgekehrt werden können, und die Erscheinungen des chemischen Gleichgewichtes geben das gewichtigste Zeugniss dafür ab, dass chemische Vorgänge nicht immer nothwendig so verlaufen müssen, dass

Wärme entwickelt wird. In ausführlicher Besprechung wurde gezeigt (§. 363 ff.), dass nach eingetretenem Gleichgewichte durch Aenderungen der Concentration von Lösungen oder der Dichtigkeit von Gasen, welche an den betreffenden Reactionen betheiligt sind, ein Fortschritt dieser Reactionen in dem einen oder anderen Sinne veranlasst werden könne. Diese Aenderungen müssen aber keineswegs so beschaffen sein, dass sie gleichzeitig das Vorzeichen der Reactionswärme umkehren. Wenn z. B. eine Mischung von Baryumcarbonat und Baryumsulfat mit einer verdünnten Lösung von Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat im Gleichgewichte sich befindet, so bewirkt eine Vermehrung des Kaliumsulfates in der Lösung, dass Baryumcarbonat in Sulfat umgewandelt wird, und eine Vermehrung des Kaliumcarbonates, dass sich Baryumsulfat in Carbonat umsetzt. Die hierbei in Betracht kommenden Unterschiede in der Zusammensetzung der verdünnten Lösungen (welche bei den in §. 403 angeführten Versuchen 500 Molecüle Wasser auf ein Molecül der löslichen Salze enthielten) können nach den vorliegenden Erfahrungen keinenfalls die Reactionswärme wesentlich ändern. — Ebenso kann man nach Belieben die Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoff oder die Oxydation von metallischem Eisen durch Wasserdampf zu Stande kommen lassen, indem man das Mengenverhältniss der beiden betheiligten gasförmigen Stoffe in solcher Weise abändert, dass das chemische Gleichgewicht in dem einen oder dem anderen Sinne gestört wird. Von dem Mengenverhältniss der Gase kann aber die Reactionswärme nicht abhängig sein. — Gleiches gilt für alle reciproken Reactionen. Wenn chemisches Gleichgewicht eingetreten ist, so genügt der Theorie nach die geringste Abänderung der Concentration oder der Dichtigkeit der betheiligten Stoffe, um die betreffende Reaction in dem einen oder dem anderen Sinne fortschreiten zu lassen, ohne dass dadurch die Reactionswärme umgekehrt werden könnte. Daraus folgt nothwendig, wenn die Reaction in dem einen Sinne unter Wärmeentwickelung verläuft, dass sie in dem anderen Sinne unter Wärmeabsorption verlaufen muss.

Mit dieser Folgerung ist eine der Schwierigkeiten umgangen, welchen man in anderen Fällen begegnet; dieselbe wird nicht berührt durch die Unsicherheit, welche bezüglich der Reactionswärme bestehen kann, wenn die Reaction sich etwa in hoher Temperatur vollzieht, oder wenn sie von Aggregationsänderungen begleitet ist, deren Energiedifferenz nicht eliminirt werden kann. Denn es kommt nicht in Betracht, wie gross die Reactionswärme sei, oder nicht einmal, bei *welcher* der reciproken Reactionen Wärme absorbirt wird, sondern nur darauf, dass überhaupt die Reaction in *einem* Sinne unter Wärmeabsorption verlaufen muss. Es kann z. B. unentschieden bleiben, ob bei der hohen Temperatur, bei welcher sich Eisen mit Wasserdampf umsetzt, diese Umsetzung selbst oder der entgegengesetzte Vorgang endothermisch ist, und wie viel Wärme dabei absorbirt wird, oder auch, ob man bezüglich der Umsetzung von Baryumcarbonat mit gelöstem Kaliumsulfat den Wärmewerth + 3,96 Cal. in Betracht ziehen müsse, welcher für den Vorgang in der Lösung gilt, oder den Wärmewerth — 8,87 Cal., welcher für die Umsetzung zwischen den festen Salzen berechnet ist. Sobald der Wärmewerth der reciproken Reactionen nicht Null ist, was im Allgemeinen nicht vorausgesetzt werden kann, bleibt immer die Folgerung bestehen, *dass diese Umsetzungen*,

oder die entgegengesetzten unter Wärmeabsorption verlaufen müssen.

502. Diesem Zeugniss der umkehrbaren Reactionen gegenüber ist jedoch betont worden, dass der Mechanismus chemischer Vorgänge nicht immer klar zu Tage liegt und dass diese Vorgänge oftmals wahrscheinlich complicirter verlaufen, als es nach dem Ergebniss scheint. Daher können nicht selten endothermische und umkehrbare Umsetzungen so aufgefasst werden, als sei die Wärmeabsorption und die Umkehrbarkeit ausschliesslich auf Zersetzungen zurückzuführen, welche die reagirenden Stoffe oder unbeständige Zwischenproducte während des complicirten Vorganges erleiden, der uns als Umsetzung erscheint.

Man weiss z. B., dass viele Oxyde und Chloride durch Hitze zersetzt werden. Man hat daher angenommen, dass eine beginnende Zersetzung dieser Art die Umkehrbarkeit der Reaction zwischen Eisen und Wasserdampf oder zwischen Silber und Chlorwasserstoff veranlasse. Wenn nämlich das Eisenoxyd oder das Chlorsilber bei der hohen Temperatur der Umsetzung auch nur spurenweise Zersetzung erleiden, so muss durch einen Ueberschuss von Wasserstoff der Sauerstoff oder das Chlor, welche der Zersetzung entstammen, continuirlich hinweggenommen und gebunden werden, und alsdann kann die Zersetzung weiterschreiten bis zur Vollendung (§. 494). Die Reduction der Metallverbindungen, welche im Ganzen Wärme verbraucht, würde dadurch auf eine Zersetzung zurückgeführt, welche endothermisch sein darf, und auf einen exothermischen Vorgang, die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Chlor.

In anderen Fällen ist es wahrscheinlicher, dass die Umkehrbarkeit durch die Bildung von Zwischenproducten vermittelt werde. Wenn z. B. Arsenchlorür in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt wird, so tauscht dasselbe Chlor gegen Sauerstoff aus; aber Arsentrioxyd kann durch Erhitzen in einem Chlorstrome wieder in Arsenchlorür verwandelt werden. Da die Bildungswärme des Trioxyds grösser ist, als diejenige des Chlorürs, so entwickelt die erstere Umsetzung Wärme, der entgegengesetzte Vorgang aber ist im Ganzen endothermisch. Nun kann in beiden Fällen als Zwischenproduct ein complicirt zusammengesetztes Oxychlorid erhalten werden, welches beim Erhitzen für sich in Arsenchlorür und Arsenpentoxyd zerlegt wird, und das Pentoxyd kann weiter durch höhere Temperatur in Trioxyd und Sauerstoff zersetzt werden. Wenn aber durch Einwirkung von Chlor auf Arsentrioxyd neben dem Chlorür statt freiem Sauerstoff das Pentoxyd entsteht, so wird Wärme entwickelt, auch abgesehen von der vorübergehenden Bildung des Oxychlorids. Man kann sich daher vorstellen, dass die einfache Verdrängung des Sauerstoffs durch Chlor, welche Wärmeabsorption erfordern würde, überhaupt nicht stattfinde, sondern immer nur zunächst die Bildung von Oxychlorid oder von Pentoxyd neben dem Chlorür. Der Sauerstoff würde dann erst nachträglich frei bei der Zersetzung der weniger beständigen Zwischenproducte, welche die scheinbare Umsetzung vermitteln, und nur bei dieser Zersetzung müsste Wärme absorbirt werden.

Ein anderes Beispiel ist folgendes: Wenn Fluorkalium in einem Strome von Chlorwasserstoff erhitzt wird, so entsteht Chlorkalium und Fluorwasserstoff; in einem Strome von Fluorwasserstoff wird jedoch

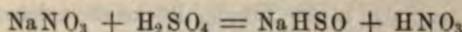
umgekehrt Chlorkalium in Fluorkalium verwandelt. Die erstere Umsetzung ist exothermisch, ihr Wärmewerth beträgt für gewöhnliche Temperatur (KFl, HCl) = 11 Cal. Eine gleich grosse Wärmemenge wird absorbirt bei dem umgekehrten Vorgange nach der Gleichung: KCl + HFl = KFl + HCl. Nun vermag sich Fluorkalium mit Fluorwasserstoff zu dem sauren Fluorid $KHFl_2$ zu vereinigen, welches erst bei dunkler Rothgluth wieder in seine Bestandtheile zerlegt wird. Wenn man daher bei gewöhnlicher Temperatur Fluorwasserstoff über Chlorkalium leitet, so bildet sich neben Chlorwasserstoff jenes saure Fluorid, und wenn man umgekehrt auf Fluorkalium Chlorwasserstoff einwirken lässt, so wird nicht freier Fluorwasserstoff ausgetrieben, sondern es entsteht wieder das saure Fluorid neben Chlorkalium nach der Gleichung: $2KFl + HCl = KCl + KHFl_2$. Diese beiden Vorgänge sind aber exothermisch; denn die Bildung des sauren Fluorids aus festem Fluorkalium und Fluorwasserstoff entwickelt die bedeutende Wärmemenge von 21 Cal. Daher hat man:

$$(KCl, 2HFl) = -11 + 21 = +10 \text{ Cal.}$$
$$(2KFl, HCl) = +11 + 21 = +32 \text{ „}$$

Der Wärmewerth der Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf Chlorkalium, der bei einfacher Umsetzung negativ wäre, wird durch die gleichzeitige Bildung des sauren Fluorids positiv, und der Wärmewerth der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Fluorkalium wird durch dieselbe Ursache beträchtlich erhöht. Es müsste aber Wärme absorbirt werden, wenn auch das saure Fluorid noch weiter durch Chlorwasserstoff zersetzt werden sollte. — Erhitzt man jetzt, so wird das saure Fluorid in seine Bestandtheile zersetzt. Es bleibt alsdann in dem einen Falle Fluorkalium, aus Chlorkalium und Fluorwasserstoff entstanden, in dem anderen Falle neben unverändertem Fluorkalium das durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff gebildete Chlorkalium. Das Resultat ist also im Wesentlichen dasselbe, welches in hoher Temperatur direct durch scheinbar einfache Umsetzungen in entgegengesetzten Richtungen erhalten werden kann. Auf diese Thatsachen gestützt, hat man angenommen, dass das saure Fluorid, dessen Bildung die grösste Wärmemenge hervorbringt, immer zunächst entstehe, auch in hoher Temperatur, von welchem Anfangszustande man ausgehen möge. Die scheinbaren Umsetzungen in hoher Temperatur würden danach gleichfalls in den beiden Phasen verlaufen, welche aus einander gehalten werden, wenn die Einwirkung bei niedriger Temperatur beginnt, und Wärmeabsorption würde nur in der zweiten Phase, bei der Zersetzung des sauren Fluorids stattfinden. Durch Wiederholung des ganzen Vorganges könnte die Fluorwasserstoffsäure nach und nach vollständig durch Chlorwasserstoff verdrängt werden, ebenso wie umgekehrt die Chlorwasserstoffsäure durch Fluorwasserstoff. — Dieser Auffassung widerspricht keine der bekannten Thatsachen, aber freilich kann auch die entgegenstehende Ansicht thatsächlich nicht widerlegt werden, dass die Bildung des sauren Fluorids erst erfolgen könne, nachdem Fluorkalium oder Fluorwasserstoff durch einfache Umsetzung von Chlorkalium mit Fluorwasserstoff oder von Fluorkalium mit Chlorwasserstoff entstanden sei.

Auch die umkehrbaren Umsetzungen in Lösungen und die Gleichgewichtserscheinungen, welche dabei beobachtet werden, hat man nach

ähnlichen Grundsätzen zu erklären versucht, hauptsächlich gestützt auf die Möglichkeit der Bildung von *sauren Salzen*, oder auch von *Hydraten* in der Lösung. — Durch die Vermittelung des *sauren Sulfats*, welches vermuthlich bei Ueberschuss von Schwefelsäure in Lösungen bestehen kann (§. 468), könnte z. B. die Wechselwirkung zwischen Natriumsulfat und Salpetersäure umkehrbar erscheinen (§. 471), ohne dass wirklich eine endothermische Umsetzung betheiligt wäre. Legt man nämlich die Wärmewerthe zu Grunde, welche sich bei Ausschluss des Lösungsmittels ergeben würden (§. 496), so müssen 4,63 Cal. frei werden, wenn Na_2SO_4 *vollständig* in Nitrat umgewandelt wird, und 9,22 Cal., wenn das saure Sulfat $NaHSO_4$ neben $NaNO_3$ entsteht. Die vollständige Verdrängung der Salpetersäure wäre *endothermisch*, wenn *neutrales* Sulfat entstände; aber die Umsetzung nach der Gleichung:



$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO + HNO_3$$

würde wieder Wärme entwickeln (+ 4,59 Cal.), da die Bildungswärme des sauren Sulfats im festen Zustande positiv ist. Danach könnte also durch ausschliesslich *exothermische* Vorgänge aus dem Natriumnitrat die Salpetersäure durch Schwefelsäure *vollständig* und aus dem Natriumsulfat durch Salpetersäure die Schwefelsäure bis zur *Hälfte* verdrängt werden, *wenn saures Sulfat entsteht*. Das saure Sulfat selbst könnte sich aber mit Salpetersäure nicht weiter umsetzen, wenn keine Umsetzung unter Wärmeabsorption möglich sein soll.

Nun genügen aber diesen Folgerungen nicht alle die beobachteten Erscheinungen. Man hat wohl gefunden (§. 471), dass die Verdrängung der Schwefelsäure durch Salpetersäure partiell ist, aber auch die Salpetersäure wird durch äquivalente Mengen Schwefelsäure nicht vollständig ausgetrieben und die Verdrängung der Schwefelsäure geht nicht genau so weit, dass alles übrige Natriumsulfat in saures Salz umgewandelt werden könnte. Die Lösungen enthalten unter Umständen neutrales Sulfat neben freier Salpetersäure. Dem kann jedoch durch die dargelegte Erklärung gleichfalls Rechnung getragen werden, wenn man sich erinnert, dass das *saure Sulfat* in wässeriger Lösung *theilweise in neutrales Salz und freie Schwefelsäure zersetzt* ist, und zwar in veränderlichem Grade, je nach der relativen Menge der Bestandtheile (§. 468). Man kann sich daher vorstellen, dass Salpetersäure, die zu einer Natriumsulfatlösung gebracht wird, Schwefelsäure verdrängt, und dass die verdrängte Schwefelsäure zum Theil saures Sulfat bildet, so lange, bis die Menge des sauren Sulfates zu der Menge der freien Schwefelsäure und zu der Menge des unzersetzten neutralen Sulfates in dem Verhältniss steht, welches dem chemischen Gleichgewichte entspricht. Wenn dagegen jenes Verhältniss durch Zusatz von freier Schwefelsäure abgeändert oder wenn Schwefelsäure zu Natriumnitratlösung gesetzt wird, so bildet sich auf Kosten des Nitrats saures Sulfat und aus diesem durch Zersetzung neutrales Sulfat, bis wieder Gleichgewicht besteht. Nach dieser Auffassung würde aber das chemische Gleichgewicht in der Lösung nicht mehr durch die relative Stärke der Affinitäten von Salpetersäure und Schwefelsäure geregelt werden, wie früher angenommen wurde (§. 471), sondern durch den *Grad der Zersetzung des sauren Sulfats*, und die exothermische Verdrängung der Salpetersäure durch Schwefelsäure würde durch Aenderung des Mengen-

Die Schwierigkeit erscheint demnach durch die dargelegte
nur verschoben, nicht beseitigt. Man müsste neue Hypothes
nehmen, um zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Dies
dings nicht schwierig, wenn man z. B. auf die Existenz von
der Säuren und der Salze in der Lösung Rücksicht nehmen v
eine solche noch complicirtere Erklärung würde kaum me
Boden wohlbegründeter Thatsachen ruhen.

Es ist nicht unmöglich, dass sehr viele umkehrbare
wirklich durch einen verwickelten Mechanismus zu Stande l
die Versuche, diesen Mechanismus aufzuklären, sind von grösst
Aber das Gesagte muss genügen, um zu zeigen, welche Wege
sen Versuchen eingeschlagen hat. Die zahlreichen Beobachtu
man angestellt und die noch zahlreicheren Hypothesen, welc
sonnen hat, um endothermische Vorgänge zu erklären, ohne wirl
absorbirende Umsetzungen annehmen zu müssen, sind an
nicht ausführlicher darzulegen und zu beurtheilen. Doch
sein, dass im Allgemeinen die einfachere Annahme zugleich
scheinlichere bleibt, dass nämlich auch chemische Ums
unter Wärmebindung möglich seien.

503. Die thermochemischen Untersuchungen, welche in
gehenden Paragraphen dargelegt worden sind, haben das
chemischer Vorgänge in hohem Maasse gefördert, aber sie hal
die Erwartungen, welche man zu Zeiten an die Entwickelung
chemie geknüpft hat, nicht ganz erfüllt. Man hatte geglaubt,
lingen werde, aus dem Sinne und der Grösse des Wärme
chemischen Veränderungen, welche in einem Systeme gegel
denkbar sind, die Möglichkeit des Eintrittes und den Verlau
action vorauszusehen. Aber trotz vielfacher Versuche hat
allgemein gültigen Grundsätze aufzustellen vermocht, nach
jedem Falle entschieden werden könnte, ob eine Reaction mögl
nicht. Es hat sich im Gegentheil mit grosser Wahrscheinlichl

Veränderung, die sich ohne die Mitwirkung einer fremden Energie vollzieht, strebt danach, den Stoff oder das System von Stoffen zu erzeugen, welche unter möglichst grosser Wärmeentwickelung entstehen." Dieser Satz wird gewöhnlich als das „Princip der grössten Arbeit" bezeichnet; man betrachtet denselben von vielen Seiten als den leitenden Grundsatz der chemischen Dynamik. Die Bedeutung des Satzes ist indessen häufig weit überschätzt worden. Denn gerade bezüglich der entscheidenden Frage, in welchen Fällen nun das Streben der chemischen Kräfte zur Wirksamkeit kommen und in welchen eine fremde Energie eingreifen könne, giebt derselbe noch keine Antwort, und was man zur Ergänzung hinzugethan hat, kann auf allgemeine Gültigkeit keinen Anspruch machen.

Die thatsächliche Erfahrung lehrt, dass dem Streben der chemischen Kräfte in den meisten Fällen nachgegeben wird. Die grösste Mehrzahl aller chemischen Vorgänge, die überhaupt eintreten, verläuft unter Wärmeentwickelung, und von analogen Reactionen treten diejenigen in der Regel nicht ein, welche Wärme absorbiren würden (§§. 485 bis 488).

Allerdings kommt auch nicht jede exothermische Reaction ohne Weiteres zu Stande, und wenn eine chemische Veränderung in einem Systeme stattfindet, ist es nicht immer diejenige, welche am meisten Wärme entwickeln könnte. Dies hängt damit zusammen, dass viele Veränderungen, welche im Sinne der chemischen Kräfte vor sich gehen würden, einem Widerstande begegnen, der beseitigt werden muss, ehe die chemische Einwirkung beginnen kann. Wenn aber durch einen passenden Anstoss (durch vorbereitende Arbeit, wie man sich ausgedrückt hat) derartige Reactionen eingeleitet sind, verlaufen sie gleichfalls fast ohne Ausnahme unter Wärmeentwickelung (§§. 489 bis 491).

Man ist nach dem Ergebniss dieser Erfahrungen berechtigt, den Eintritt aller exothermischen Reactionen unter passenden Umständen mit grosser Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Man darf aber keineswegs behaupten, dass endothermische Reactionen überhaupt unmöglich seien. Für eine Minderzahl der chemischen Vorgänge, die wirklich zu Stande kommen, lässt sich zweifellos constatiren, dass dabei im Ganzen Wärme absorbirt wird. Freilich finden solche Vorgänge häufig unter Umständen statt, unter welchen über die wahre Grösse des Wärmewerthes Unsicherheit herrscht, oder dieselben sind von Aggregationsänderungen begleitet, welche möglicherweise allein die beobachtete Wärmeabsorption veranlassen. Man konnte daher wohl die Ansicht vertheidigen, dass alle rein chemischen Vorgänge, unter den Umständen, unter welchen sie wirklich stattfinden, und abgesehen von jeder Energiedifferenz nichtchemischen Ursprungs, dennoch stets exothermisch seien. Diese Ansicht hat jedoch auf Schwierigkeiten und Widersprüche geführt, welche bisher nicht beseitigt worden sind (§§. 493 bis 497).

Es wird heute nicht mehr bestritten, dass chemische Verbindungen unter Wärmeabsorption in einfachere Bestandtheile zersetzt werden können, aber von mancher Seite hält man noch endothermische Umsetzungen für unmöglich. Das gewichtigste Zeugniss, dass auch solche Umsetzungen stattfinden können, bieten die reciproken Reactionen, welche man in entgegengesetzten Richtungen fortschreiten lassen kann durch geringfügige Aenderungen der herrschenden Umstände, ohne dass dabei

nothwendig die Reactionswärme wesentlich verändert würde. In einer Richtung müssen solche Reactionen unter Wärmeabsorption stattfinden (§. 498 bis 501).

Der Mechanismus endothermischer Reactionen, die gewöhnlich in hoher Temperatur oder in Lösungen zu Stande kommen, ist jedoch meistens nicht mit voller Sicherheit bekannt, und es wäre darum wohl denkbar, dass dieselben überall durch Zersetzungen vermittelt würden, welche die reagirenden Stoffe oder unbeständige Zwischenproducte der Reaction betreffen. Diese Ansicht erfordert aber häufig, scheinbar einfache Vorgänge in complicirter Weise zu erklären, ohne dass sich eine solche Erklärung auch thatsächlich genügend rechtfertigen liesse. Die einfachere Auffassung, wonach endothermische Umsetzungen unter Umständen gleichfalls möglich sind, verdient daher den Vorzug (§. 502).

Bei jedem endothermischen Vorgange muss nach den vorangestellten theoretischen Grundsätzen neben den Atom- und Molecularkräften noch eine andere Ursache, eine fremde Energie, mitwirken, welcher Art auch die Energie consumirende Veränderung an sich sei. Eine solche Ursache kann in der Regel nur die Wärme sein; nicht nur die durch Erhitzen künstlich zugeführte Wärme, sondern auch ein Theil des Wärmevorraths eines Systems selbst kann sich unter Umständen in chemische Energie verwandeln. Wärme ist aber bei jedem Vorgange zugegen und wenn dieselbe überhaupt in den Verlauf chemischer Reactionen eingreifen kann, so muss auf die Möglichkeit ihrer Mitwirkung in jedem Falle Rücksicht genommen werden. Weitere Aufschlüsse über den Mechanismus chemischer Vorgänge sind daher von den Untersuchungen zu erwarten, welche das Wesen der Wärme und die Einwirkung derselben auf chemische Verbindungen betreffen.

Das Wesen der Wärme und die Wirkungen derselben auf chemische Verbindungen.

504. Die allgemeine Erfahrung lehrt, dass durch die Wärme chemische Vorgänge hervorgerufen und befördert werden können, und die vorangehenden Betrachtungen machen es wahrscheinlich, dass die Wärme bei vielen chemischen Vorgängen entscheidend betheiligt ist. Wärme aber ist überall zugegen, wo chemische Processe sich abspielen. Man kann daher nicht erwarten, zu vollem Verständniss der chemischen Vorgänge zu gelangen, ohne Berücksichtigung der Wirkungen, welche die Wärme hervorbringen kann. Die Wirkungen der Wärme auf chemische Verbindungen, sei es, dass sie chemische Veränderungen hervorbringt, sei es, dass sie nur den physikalischen Zustand verändert, stehen überdies in vielfachen charakteristischen Beziehungen zu den chemischen Eigenschaften. Aus diesen Gründen ist ein besonderes Capitel der theoretischen Chemie den Wirkungen der Wärme auf chemische Verbindungen gewidmet.

Diese Wirkungen lassen sich sämmtlich mit grosser Vollständigkeit und sehr befriedigend erklären aus den Vorstellungen über das Wesen der Wärme, welche die Entdeckung des Princips von der Erhaltung der Energie gezeitigt hat. Es erscheint daher zweckmässig, diese Vorstellungen hier in den Vordergrund zu stellen, um den inneren Zusammenhang der betrachteten Erscheinungen besser überblicken zu können. Doch mag nicht unterlassen werden, zu betonen, dass man es mit Hypothesen zu thun hat, welche trotz aller guten Dienste, die sie unzweifelhaft leisten, nur so lange aufrecht erhalten werden können, als sie mit der Erfahrung in Uebereinstimmung bleiben.

505. Die Wärme ist die kinetische Energie der Atome und Molecüle, d. h. die Energie der Bewegungen, welche die Atome und Molecüle ausführen. Die Art dieser Bewegungen ist verschieden, je nach dem Aggregationszustande, wie schon angedeutet wurde (§. 421). Im Gaszustande besteht die grösste Freiheit der Bewegung, aber charakteristisch für diesen Zustand ist die geradlinig fortschreitende Bewegung der Molecüle (oder genauer gesagt, des Schwerpunkts der Molecüle). Diese geradlinig fortschreitende Bewegung, welche durch die Zusammenstösse der Molecüle unter einander und mit

der Gefässwand in eine zickzackförmige verwandelt wird, erklärt alle Eigenthümlichkeiten des Gaszustandes, und namentlich auch diejenigen Eigenschaften, welche für die theoretische Chemie von grosser Bedeutung geworden sind. Wir können zunächst von jeder anderen Art der Bewegung, welche die Gasmolecüle sonst noch ausführen, gänzlich absehen.

Eine Gasmasse hat man sich demnach aus einer sehr grossen Anzahl von Molecülen bestehend zu denken, welche alle mit Geschwindigkeiten von verschiedener Richtung und Grösse bewegt sind. Die Bewegungen der einzelnen Molecüle erfolgen unabhängig von einander, und darum geradlinig, bis ein Molecül mit einem anderen (oder mit der Wand) zusammenstösst, d. h. bis zwei Molecüle so nahe an einander gerathen, dass sie auf einander einwirken können. Im Durchschnitt muss man sich die Molecüle im Gaszustande viel weiter von einander entfernt denken, als die zwischen ihnen thätigen Kräfte reichen. Dies geht unzweifelhaft aus dem schon erwähnten Umstande hervor, dass bei der Ausdehnung oder Compression eines (vollkommenen) Gases keine Energie zu innerer Arbeit verbraucht wird (§. 443).

Durch die Zusammenstösse wird die Geschwindigkeit der Molecüle abgeändert, in ähnlicher Weise wie die Geschwindigkeit zweier Billardbälle. Zusammenstösse müssen aber bei der grossen Zahl der Molecüle im kleinsten Raume sehr häufig sein. Die Grösse und Richtung der Geschwindigkeit muss man sich daher nicht nur von Molecül zu Molecül, sondern auch bei demselben Molecül in rascher Folge wechselnd denken. Die Schicksale eines einzelnen Molecüls können in diesem Getümmel nicht verfolgt werden; aber die Eigenschaften der Gase können auch nur von dem Verhalten der Molecüle im Durchschnitt abhängen, und dieses durchschnittliche Verhalten ist bestimmten Bedingungen unterworfen, welche weitere Schlüsse wohl gestatten.

Im Inneren einer Gasmasse von constanter Temperatur und äusserlich unverändertem Zustande können alle Wirkungen der Zusammenstösse als zufällige angesehen werden, die sich im Ganzen in der ungeheuren Anzahl der Molecüle aufheben und ausgleichen müssen. Vor Allem müssen die Geschwindigkeit und die kinetische Energie der Molecüle im Durchschnitt unverändert bleiben. Denn bei constanter Temperatur bleibt der gesammte Energieinhalt der Gasmasse gleich gross. Wenn daher auch bei einem Zusammenstosse die Energie eines Molecüls abnimmt, so muss die Energie eines anderen um ebenso viel zunehmen, und im Durchschnitt wird nichts geändert. Bezeichnet man mit m die Masse eines Molecüls (die für alle gleichartigen Molecüle gleich gross ist), mit u die Geschwindigkeit desselben in einem gegebenen Augenblicke und mit $\bar{u}$ die mittlere Geschwindigkeit bei der gegebenen Temperatur, so ist die augenblickliche Energie des Molecüls $= {}^1/_2 . mu^2$ und die mittlere Energie desselben $= {}^1/_2 . m\bar{u}^2$; und ferner, da alle Molecüle der Gasmasse gleiche mittlere Energie haben müssen, die gesammte Energie der Wärmebewegung in der Gasmasse $= {}^1/_2 . nm\bar{u}^2$, wenn mit n die Anzahl der Gasmolecüle bezeichnet wird. Wie diese kinetische Energie von der Temperatur abhängig ist, wird sich sogleich zeigen.

Die Stösse der Molecüle gegen die Gefässwand erzeugen den Druck des Gases. Diese Stösse können gleichfalls die Grösse der Ge-

schwindigkeit und der kinetischen Energie im Durchschnitt nicht ändern. Aber die Richtung der Bewegung wird dadurch nothwendig beeinflusst. Die Molecüle werden ins Innere des Gefässes zurückgeschleudert. Denkt man sich zur besseren Einsicht die Geschwindigkeit eines jeden Molecüls in zwei Componenten parallel und senkrecht zur Wand zerlegt, so ist klar, dass die Abänderung, welche die erstere Componente erfährt, dem Zufall überlassen ist; parallel zur Gefässwand werden daher die Molecüle vor und nach den Stössen im Durchschnitt gleiche Geschwindigkeit haben. Die zur Wand senkrechte Componente jedoch muss nothwendig umgekehrt werden, wenn das Molecül ins Innere des Gefässes zurückkehren soll, und im Durchschnitt wird keine andere Wirkung der Stösse auf die Wand übrig bleiben, als die Umkehrung der zur Wand senkrechten Geschwindigkeitscomponente. Wenn ein Molecül vor dem Stoss die senkrecht gegen die Wand gerichtete Geschwindigkeit x hatte, so wird sich dasselbe nach dem Stosse im Durchschnitt mit derselben Geschwindigkeit x von der Wand entfernen. Durch den Stoss ist daher die Geschwindigkeit des Molecüls im Ganzen um $2x$ geändert worden. Die Kraft, welche diese Aenderung hervorbringt, ist der Druck, den die Wand ausüben muss, um das Volum des Gases constant zu erhalten, und gleich grossen Druck übt auch das Gas in Folge der Stösse auf die Wand aus. Die Grösse des Druckes muss von der Anzahl der Stösse auf die Flächeneinheit der Wand, von der Geschwindigkeit und der Masse der Molecüle abhängen. Mit einigen vereinfachenden Annahmen ist es nicht schwer, den Zusammenhang genauer zu berechnen.

Die Kraft eines Stosses, welche die Geschwindigkeit einer Masse m um $2x$ ändert, ist nach den Gesetzen der Mechanik (vergl. in der 1 Abth.) gleich $2xm$. — Um zu ermitteln, wie oft ein Molecül auf die Wand des Gefässes trifft, kann man sich wieder daran erinnern, dass im Innern des Gefässes im Durchschnitt weder die Richtung noch die Grösse der Geschwindigkeit durch die Zusammenstösse der Molecüle abgeändert wird. Wenn in einem Moment ein Molecül im Innern die zur Wand senkrechte Geschwindigkeitscomponente x hat, so wird zwar dieses Molecül nicht direct und nicht mit derselben Geschwindigkeit an die Wand gelangen, wohl aber an seiner Stelle in gleicher Zeit ein anderes aus der ungeheuer grossen Anzahl der vorhandenen Molecüle. Die Wirkung auf die Wand muss daher im Ganzen dieselbe sein, wie unter der einfacheren Voraussetzung, dass jedes Molecül ungehindert von einer Wand zur anderen fliege. — Zur weiteren Vereinfachung denken wir uns das Gefäss, von dessen Form der Druck des Gases offenbar nicht abhängig sein kann, als sehr flachen Cylinder, dessen Endflächen sehr gross sein sollen gegen die niedrige Seitenfläche, so dass ein Molecül nur selten gegen die Seitenfläche stösst. Der senkrechte Abstand der beiden Endflächen sei d; ein Molecül, welches senkrecht zu den Endflächen die Geschwindigkeitscomponente x besitzt, wird alsdann in einer Secunde $x/2d$ mal zwischen den beiden Endflächen hin und her fliegen, und ebenso oft jede derselben treffen. Die Kraft der Stösse, welche von dem einen Molecüle herrühren, beträgt daher in einer Secunde für jede Endfläche $2xm \,.\, x/2d = mx^2/d$. Die Geschwindigkeitscomponente x kann nun für die einzelnen Molecüle sehr verschieden sein; allein der Mittelwerth derselben $(\bar{x})$ muss zu der gesammten mittleren Geschwindigkeit $\bar{u}$ in einfacher Beziehung stehen.

Denkt man sich nämlich die Geschwindigkeit u eines jeden Molecüls in drei zu einander rechtwinkelige Componenten x, y, z zerlegt, so lehrt die Mechanik, dass $u^2 = x^2 + y^2 + z^2$, und dasselbe muss für die Mittelwerthe der Geschwindigkeit und ihrer Componenten gelten: $\bar{u}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2$. In der betrachteten Gasmasse kann aber keine Richtung der Geschwindigkeit vor den anderen bevorzugt sein: daher muss $\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2 = \bar{u}^2/3$ sein. Die mittlere Kraft der Stösse, die in einer Secunde von einem Molecül ausgehen, beträgt demnach $m\bar{x}^2/d = m\bar{u}^2/3d$. Dieselbe Wirkung muss im Durchschnitt jedes Molecül ausüben: wenn also n Molecüle vorhanden sind, so ist die ganze Kraft der Stösse auf eine Wand $nm\bar{u}^2/3d$, und wenn ferner mit f der Flächeninhalt der Wand bezeichnet wird, so ist der Druck auf die Flächeneinheit $p = nm\bar{u}^2/3df$, oder, da $df = v$ den Inhalt des Gefässes oder das Volum der Gasmasse darstellt:

$$p = \frac{n m \bar{u}^2}{3v}.$$

Aus dieser Gleichung kann zunächst das Mariotte'sche Gesetz des Gasdruckes entnommen werden. Bei constanter Temperatur bleibt, wie schon oben gesagt wurde, die gesammte kinetische Energie der Gasmasse, also auch $nm\bar{u}^2$, unverändert; daher kann man die Gleichung schreiben:

$$pv = \frac{n m \bar{u}^2}{3} = Const.,$$

d. h. der Druck muss in demselben Verhältniss wachsen, in welchem das Volum abnimmt, so dass das Product aus Druck und Volum constant bleibt. Der Grund dieses Zusammenhanges lässt sich unmittelbar leicht übersehen. Die Anzahl der Stösse auf die Flächeneinheit der Wand, von welcher die Grösse des Druckes abhängt, nimmt in demselben Verhältniss zu, wie die Zahl der Molecüle in der Volumeinheit; diese Zahl ist aber umgekehrt proportional mit dem Gesammtvolum des Gases.

Das mit dem Mariotte'schen verbundene Gay-Lussac'sche Gesetz, welches die Abhängigkeit des Druckes oder des Volums der Gase von der Temperatur regelt, wurde (§. 409) in die Form gebracht: $pv = RT$. Mit dieser Gleichung wird die obige identisch, wenn man $RT = nm\bar{u}^2/3$ setzt, d. h. wenn man annimmt, dass in allen Gasen $m\bar{u}^2$ oder die mittlere kinetische Energie der Molecüle der absoluten Temperatur proportional sei. Durch diese Annahme erklärt sich in einfachster Weise die Thatsache, welche das Gay-Lussac'sche Gesetz ausspricht. In allen (vollkommenen) Gasen muss in gleicher Weise der Druck bei constantem Volum oder das Volum bei constantem Druck mit der Temperatur wachsen, weil in allen in gleicher Weise die mittlere kinetische Energie der Gasmolecüle proportional mit der Temperatur grösser wird. Bei dem absoluten Nullpunkt (d. h. bei -273 der gewöhnlichen Temperaturskala) müsste nach der Definition des §. 409 $pv = 0$ sein, und folglich auch $\bar{u}^2 = 0$; der Druck des Gases verschwindet, weil die Molecüle keine Geschwindigkeit mehr besitzen. Der Begriff der absoluten Temperatur, welcher früher empirisch festgestellt und aus Zweckmässigkeitsgründen eingeführt wurde, erhält jetzt eine einfache und verständliche theoretische Deutung. — Sehr wahrscheinlich wächst die kinetische Energie jeder Art

von Wärmebewegung, auch im flüssigen und festen Zustande, proportional mit der absoluten Temperatur, und ist gleich Null bei dem absoluten Nullpunkt.

Auch das Avogadro'sche Gesetz wird durch die entwickelten Vorstellungen erklärt. Dieses Gesetz sagt aus, dass die Moleculargewichte aller (vollkommenen) Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gleich grosse Volume einnehmen, oder mit anderen Worten, dass gleiche Volume gleich viele Molecüle enthalten (§§. 120, 144). Unterscheidet man nun das Volum gegebener Mengen zweier verschiedenartiger Gase, sowie die Anzahl, die Masse und die mittlere Geschwindigkeit der darin enthaltenen Molecüle, durch die Indices 1 und 2, so hat man bei gleichem Drucke:

$$p = \frac{n_1 m_1 \bar{u}_1^2}{3 v_1} = \frac{n_2 m_2 \bar{u}_2^2}{3 v_2},$$

oder, wenn $N = n/v$ die Anzahl der Molecüle in der Volumeinheit bedeutet:

$$N_1 m_1 \bar{u}_1^2 = N_2 m_2 \bar{u}_2^2.$$

Soll nun bei gleicher Temperatur $N_1 = N_2$ sein, wie das Avogadro'sche Gesetz verlangt, so muss gleichzeitig

$$m_1 \bar{u}_1^2 = m_2 \bar{u}_2^2,$$

oder mit Worten: die mittlere kinetische Energie der Molecüle verschiedener Gase bei gleicher Temperatur muss gleich gross sein. Man weiss, dass zwei Gase von gleicher Temperatur sich gegenseitig Wärme nicht mittheilen oder entziehen können. Auch bei dem Vermischen zweier Gase von gleicher Temperatur beobachtet man keine Erscheinungen, die vermuthen lassen, dass durch die Zusammenstösse der Molecüle verschiedener Art die mittlere kinetische Energie dieser Molecüle verändert würde. Daraus folgt schon sehr wahrscheinlich, dass die mittlere kinetische Energie in beiden Gasen gleich sei, und die nähere Untersuchung hat diese Annahme bestätigt. Um die Bedingungen des Temperaturgleichgewichts in einer Mischung verschiedener Gase berechnen zu können, mussten freilich gewisse Hypothesen über den Vorgang bei dem Zusammenstosse zweier Molecüle benutzt werden, die nicht sicher begründet werden können. Allein, wie auch diese Hypothesen modificirt worden sind, das Ergebniss blieb immer dasselbe, dass bei Temperaturgleichgewicht nothwendig die mittlere kinetische Energie verschiedenartiger Gasmolecüle gleich sein müsse, — dieselbe Bedingung, welche auch für die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes verlangt wird. Dieses Gesetz, eine der Grundlagen der theoretischen Chemie, ist demnach mit den Vorstellungen über das Wesen der Wärme und des Gaszustandes in bester Uebereinstimmung.

506. Die nähere Untersuchung der Molecularbewegungen in Gasen hat fast alle wichtigeren Eigenschaften der Gase befriedigend zu erklären gestattet. Diese Untersuchung kann jedoch an diesem Orte nicht eingehender dargelegt werden. Nur einige der wichtigsten Ergebnisse sind zu erwähnen, welche für die theoretische Chemie von Interesse oder für das Verständniss der kinetischen Gastheorie selbst von Belang sind. Es

soll namentlich der Weg angedeutet werden, auf welchem man über die Dimensionen der Molecüle und ihrer Bewegungen im Gaszustande, vergleichsweise und sogar nach absolutem Maasse, hat Aufschluss gewinnen können.

Die im Vorangehenden entwickelte Formel für den Druck in einem Gase erlaubt schon, die Grösse der mittleren Geschwindigkeit der Gasmolecüle numerisch zu berechnen. Die Gleichung lässt sich nämlich schreiben: $\bar{u}^2 = 3pv/nm$. Nun ist zu beachten, dass darin p nach mechanischem Maasse, durch die Aenderungen der Geschwindigkeit, welche der Druck bewirkt, gemessen ist, während gewöhnlich der Druck in Gewichtseinheiten per Flächeneinheiten angegeben wird. Um die Angaben der letzteren Art auf mechanisches Maass zu reduciren, hat man mit der Beschleunigung durch die Schwerkraft g zu multipliciren: $\bar{u}^2 = 3gpv/nm$. Sei jetzt die Menge des Gases gleich einem Moleculargewicht (M), so ist $nm = M$; ferner ist $pv = RT$, wenn R die für alle Gase gleich grosse in §. 425 berechnete Constante bedeutet. Man hat demnach:

$$\bar{u}^2 = \frac{3gRT}{M}.$$

Die mittlere Geschwindigkeit $(\bar{u} = \sqrt{\bar{u}^2})$ der Molecüle eines Gases ist demnach umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Moleculargewichte; sie wird ausserdem nur durch die Temperatur und durch bekannte Constanten bestimmt. Setzt man $T = 273$ (0^0 der gewöhnlichen Temperaturscala), so berechnet sich die mittlere Geschwindigkeit z. B. für Sauerstoff = 461, für Stickstoff = 492, für Wasserstoff = 1844, für Ammoniak = 672, für Kohlendioxyd = 383 m in der Secunde.

Die Rechnung ergiebt, wie man sieht, auffallend grosse Werthe für die Geschwindigkeit der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Gasmolecüle. Nach Allem, was wir über die Eigenschaften der Gase wissen, kann keine Rede davon sein, dass die Gasmolecüle jemals geradlinige Strecken zurücklegen sollten, die nach Hunderten von Metern zu messen wären. Aber es liegt auch klar zu Tage, wodurch dies trotz der grossen Geschwindigkeit der Bewegung verhindert wird, nämlich durch die zahllosen Zusammenstösse der Molecüle. Verfolgt man in Gedanken ein Molecül auf seinem Wege durch die Gasmasse, so wird man bald grössere, bald kleinere Strecken finden, welche das Molecül ununterbrochen geradlinig zurücklegt, ehe es wieder mit einem anderen Molecüle zusammenstösst. Im Durchschnitt aber werden diese geradlinigen Strecken eine gewisse Grenze nicht überschreiten, welche durch das Verhältniss des freien Raumes zwischen den Molecülen zu dem Volum der Molecüle selbst gegeben ist. Bezeichnet man die mittlere Länge des geradlinig zurückgelegten Weges (welche kurz die mittlere Weglänge genannt wird) mit l, ferner den mittleren Abstand der Molecüle mit d und endlich den Halbmesser der Molecüle (die wir uns der Einfachheit halber kugelförmig denken) mit r, so findet sich durch Betrachtungen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann:

$$l : r = d^3 : \frac{4}{3} \pi r^3.$$

Die Bedeutung dieser Gleichung kann leicht mit Worten ausgesprochen werden. Es ist nämlich $\frac{4}{3}\pi r^3$ das Volum eines Molecüls, und d^3 der Inhalt eines Würfels, der im Durchschnitt nicht mehr als ein Molecül enthält, da d den mittleren Abstand zweier Molecüle bezeichnen soll. Die obige Gleichung sagt daher, dass die mittlere Länge der geradlinig zurückgelegten Wegstrecken zu dem Halbmesser der Molecüle sich verhält, wie ein Raumtheil, der durchschnittlich nur ein Molecül enthält, zu dem Volum eines Molecüls.

Ueber das letztere Verhältniss erlangt man annähernden Aufschluss, wenn man voraussetzt, dass in einem zur Flüssigkeit verdichteten Gase die Molecüle sich berühren. In Wahrheit werden die Flüssigkeitsmolecüle noch immer durch Zwischenräume getrennt sein; allein auch im Gaszustande werden sich die zusammenstossenden Molecüle nur soweit nähern, dass die zwischen denselben thätigen Kräfte zur Wirkung kommen können, und man muss annehmen, dass dies im Allgemeinen geschehen wird vor vollständiger Berührung. In obigen Formeln bezeichnet demnach r genau genommen nicht den Halbmesser der Molecüle selbst, sondern den Halbmesser der Wirkungssphäre der Molecularkräfte. In der Grösse, die als Volum eines Molecüls bezeichnet wurde, ist das Volum der Wirkungssphäre mit inbegriffen. Das Volum der Molecüle selbst kann möglicherweise kleiner sein. — Nun kann man der Beobachtung leicht entnehmen, um wieviel sich das Volum eines Gases vermindert, wenn dasselbe zur Flüssigkeit verdichtet wird. Es genügt, um einen Ueberblick zu haben, wenn man in runder Zahl bei gewöhnlichem Luftdruck das Volum im Gaszustande 1000 mal grösser setzt als im flüssigen Zustande. Diese Zahl giebt offenbar zugleich das gesuchte Verhältniss zwischen dem Raume, der im Durchschnitt nur ein Molecül enthält, zu dem Volum eines Molecüls. Es ist demnach:

$$l : r = d^3 : \frac{4}{3}\pi r^3 = 1000, \text{ woraus } l = 1000\, r.$$

Die mittlere Länge der geradlinigen Wegstrecken ist etwa 1000 mal grösser als der Halbmesser der Molecüle. Weiter folgt aus derselben Gleichung:

$$l = 62\, d \text{ und } d = 16\, r.$$

Ein Molecül bewegt sich danach an vielen anderen vorbei (im Durchschnitt etwa an 62), ehe es einen Zusammenstoss erleidet. Aber der mittlere Abstand zweier Molecüle ist nicht mehr als etwa 16 mal so gross als der Halbmesser der Molecüle und die Dimensionen der Molecüle müssen jedenfalls ausserordentlich klein angenommen werden. Darum muss auch die mittlere Weglänge immer noch sehr klein sein, trotzdem die Geschwindigkeit der Molecüle gross ist.

507. Jedes Molecül muss aber dennoch in Folge der grossen Geschwindigkeit grosse Wege in kurzer Zeit zurücklegen, wenn auch nicht geradlinig, sondern in unregelmässig zickzackförmiger Bahn. Durch diese Bewegung müssen die Molecüle benachbarter Schichten durcheinander gemengt werden. In der That macht sich diese Wirkung durch mehrere Erscheinungen bemerklich. Erstens durch die Diffusion:

Zwei verschiedene Gase über einander geschichtet vermischen sich allmälig. Zweitens durch die *Wärmeleitung*: Die Molecüle wärmerer Schichten gelangen mit ihrer grösseren kinetischen Energie in kältere Schichten und erwärmen dieselben. Drittens endlich durch die *innere Reibung* der Gase. Denkt man sich einen Gasstrom über eine ruhende Schicht desselben Gases bewegt, so werden durch die Wärmebewegung einige von den strömenden Molecülen in die ruhende Schicht geführt werden. Dort wird aber die strömende Bewegung durch Zusammenstösse in unregelmässige Wärmebewegung umgewandelt. Es geht also von der strömenden Bewegung verloren, und Wärme wird erzeugt durch einen Vorgang, der im Ganzen als Reibung erscheint.

Diffusion, Wärmeleitung und Reibung in Gasen sind demnach verwandte Erscheinungen, die alle Rückschlüsse auf die Art der Wärmebewegungen gestatten. Ein Theil der Molecüle eines Systems, in welchem diese Erscheinungen beobachtet werden, ist durch *verschiedene chemische Natur*, oder durch *grössere mittlere kinetische Energie*, oder durch die *von einer Strömung herrührende Geschwindigkeitscomponente* vor den anderen *ausgezeichnet*, und dieser Umstand erlaubt, die Bewegungen der Molecüle, wenn auch nicht im Einzelnen, so doch im *Durchschnitt messend* zu verfolgen.

Die *Diffusionsgeschwindigkeit*, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher sich ein Gas in einem anderen in Folge der Wärmebewegung ausbreitet, muss, nach der Theorie, der Geschwindigkeit der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Gasmolecüle proportional sein oder (nach §. 506) *umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Moleculargewichte*. Die Erfahrung bestätigt diese Beziehung. Der Wasserstoff mit kleinstem Moleculargewicht diffundirt rascher als alle anderen Gase. Aus einem Gasgemische verbreitet sich der Bestandtheil mit kleinerem Moleculargewicht in verhältnissmässig grösserer Menge in ein drittes Gas, auch wenn dasselbe durch eine poröse Scheidewand getrennt ist. Man hat davon mehrfach Gebrauch gemacht, um zu entscheiden, ob man ein einfaches Gas oder ein Gemisch vor sich habe, z. B. in dem Salmiakdampf.

Ausser der *Moleculargeschwindigkeit* müssen aber auch *die mittlere Weglänge* und *die Dimensionen der Molecüle* selbst auf die Diffusionsgeschwindigkeit, und ebenso auf die Geschwindigkeit der Wärmeleitung und auf die Grösse der inneren Reibung der Gase von Einfluss sein. Der Zusammenhang gestaltet sich am einfachsten bei *der Reibung*, für welche zugleich die ausführlichsten Beobachtungen vorliegen. Die Reibung der Gase ist gemessen worden, indem man verschiedene Gase durch enge Röhren strömen oder in denselben flache Scheiben schwingen liess. Nach beiden Methoden hat sich gezeigt, dass für jedes Gas ein *specifischer Reibungscoefficient* existirt, welcher den Betrag der strömenden Bewegung bestimmt, der durch die Vermischung ungleich rasch strömender Gasschichten in Folge der Wärmebewegung vernichtet wird. Für diesen Reibungscoefficienten η ergiebt aber die Theorie folgenden Ausdruck:

$$\eta =$$

worin wie vorher N die Anzahl der Molecüle in der Volumeinheit, m die Masse eines Molecüls, $\bar{u}$ die mittlere Geschwindigkeit und l die mittlere Weglänge der Molecüle bedeuten. Setzt man für l den Werth, welcher sich aus der oben (S. 620) angeführten Gleichung ergiebt:

$$l = \frac{3}{4} \frac{d^3}{\pi r^2},$$

so erhält man:

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{N d^3 m \bar{u}}{\pi r^2}.$$

Da aber d^3 den Inhalt eines Würfels darstellt, welcher durchschnittlich nur ein Molecül enthält, und folglich Nd^3 das Volum, in welchem N Molecüle enthalten sind, d. h. eine Volumeinheit, so ist $Nd^3 = 1$ und es ergiebt sich noch einfacher:

$$\eta = \frac{1}{4\pi} \frac{m \bar{u}}{r^2}.$$

Mit Hülfe dieses Ausdruckes kann man zunächst die Volume der Molecüle verschiedener Gase, für welche der Reibungscoefficient bestimmt ist, vergleichen. Diese Volume müssen sich verhalten wie die dritten Potenzen der Molecularhalbmesser, wenn wir uns die Molecüle als Kugeln denken. Nun ergiebt sich nach obiger Formel:

$$r^2 = \frac{1}{4\pi} \frac{m \bar{u}}{\eta}.$$

Wenn man also die entsprechenden Grössen für zwei verschiedene Gase durch die Indices 1 und 2 unterscheidet, so ist:

$$\frac{r_1^2}{r_2^2} = \frac{m_1 \bar{u}_1}{m_2 \bar{u}_2} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1}.$$

Benutzt man noch, dass bei gleicher Temperatur nach §. 505:

$$m_1 \bar{u}_1^2 = m_2 \bar{u}_2^2,$$

so erhält man:

$$\frac{r_1^2}{r_2^2} = \frac{\sqrt{m_1}}{\sqrt{m_2}} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1},$$

und das gesuchte Verhältniss der Molecularvolume ist

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \left(\sqrt{\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1}}\right)^3.$$

Das Verhältniss der Massen der Molecüle, welches in der Formel enthalten ist, wird durch die Moleculargewichte gegeben. Das Verhältniss der Molecularvolume $V_1 : V_2$ kann daher für alle Gase berechnet werden, für welche die Reibungscoefficienten bekannt sind. Das Ergebniss der Rechnung für einige Gase ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Name der Gase	Relative Grösse der Molecularvolume aus den Reibungscoefficienten berechnet
Wasserstoff	1
Sauerstoff	2,32
Stickstoff	2,57
Chlor	7,41
Kohlenoxyd	2,59
Stickoxyd	2,68
Chlorwasserstoff	4,06
Wasserdampf	4,75
Kohlensäure	4,49
Stickoxydul	4,49
Schwefelwasserstoff	5,04
Schweflige Säure	7,38
Ammoniak	3,96
Cyan	9,26
Sumpfgas	3,22
Methylchlorid	8,10
Aethylen	5,65
Aethylchlorid	11,09
Methyläther	9,05

In der dritten Abtheilung dieses Bandes wird gezeigt werden, man aus dem specifischen Gewichte im flüssigen Zustande auf Molecularvolum der chemischen Verbindungen und ihrer Elem schliessen kann. Es mag hier vorgreifend nur gesagt sein, dass sich dem ganz verschiedenen Wege Verhältnisse ergeben, welche mit ob Werthen so gut übereinstimmen, als man nur erwarten kann.

508. Aus der Formel für den Reibungscoefficienten η k aber weiter die mittlere Weglänge l in absolutem Maasse rechnet werden, ganz ähnlich wie schon aus der Formel für den D die mittlere Geschwindigkeit berechnet worden ist. Es ergab sich:

$$\eta = \frac{1}{3} N m l \bar{u};$$

darin bedeutet $Nm = s$ das Gewicht der Volumeinheit des G Die Formel enthält daher neben l nur bekannte oder bestimmbare Grö und es findet sich:

$$l = \frac{3\eta}{s\bar{u}}.$$

Die numerische Rechnung, die für verschiedene Gase durchgeführt worden ist, hat ergeben, dass in runder Zahl etwa $l = 0{,}0001$ mm beträgt, d. h. die von den Molecülen eines Gases (bei 0⁰ unter Atmosphärendruck) geradlinig zurückgelegten Wegstrecken zwischen zwei Zusammenstössen haben im Durchschnitt eine Länge von etwa ein Zehntausendstel eines Millimeters. Das ist eine Länge, die noch eben kleiner ist, als die Ausdehnung der kleinsten Objecte, welche mit dem Mikroskop erkennbar sind.

Nimmt man die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle, wieder in runder Zahl, zu 500 m an, so wird ein jedes Molecül in der Secunde fünf Milliarden Mal mit anderen zusammenstossen müssen. Der Wechsel in der Grösse und Richtung der Geschwindigkeit, welcher durch die Zusammenstösse bewirkt wird, erfolgt demnach in der That mit ungeheurer Raschheit. Doch mag zum Vergleiche beigefügt werden, dass die Schwingungen des Lichtes noch etwa tausendmal rascher auf einander folgen.

Die Kenntniss der mittleren Weglänge gestattet nun auch von der Grösse des mittleren Abstandes der Molecüle d und des Molecularhalbmessers r eine Vorstellung zu gewinnen. Es fand sich in dem Vorangehenden, unter der Voraussetzung, dass die Molecüle (mit ihren Wirkungssphären) ungefähr den tausendsten Theil des Volums eines Gases bei gewöhnlichem Luftdruck wirklich ausfüllen: $l = 1000\,r$ und $l = 62\,d$. Setzt man hierin $l = 0{,}0001$ mm ein, so wird $d = 0{,}0000016$ mm und $r = 0{,}0000001$ mm, d. h. der mittlere Abstand zweier Gasmolecüle bei Atmosphärendruck beträgt etwa 16 Zehnmillionstel, der Halbmesser der Molecüle etwa 1 Zehnmillionstel eines Millimeters. Die Kleinheit dieser Zahlen ist im Einklang mit dem, was man erwarten durfte. Die Vorstellungen über das Wesen der Wärme und die kinetische Theorie der Gase wären in der That nicht annehmbar, wenn sie nicht gestatteten, die Molecüle so klein zu denken, dass sie für unsere Sinneswahrnehmung verschwinden.

Da d^3 in Cubikmillimetern den Raum angiebt, in welchem im Durchschnitt nur ein Molecül sich befindet, so ist $N = 1/d^3$ die Anzahl der Molecüle in 1 cmm. Man berechnet aus den angenommenen Werthen, dass eine Trillion Molecüle bei Atmosphärendruck etwa 4 cmm einnehmen. Denkt man sich das Gas verdünnt, so dass der Druck desselben nur noch 1 Millionstel Atmosphäre beträgt, so hat man einen sogenannten luftleeren Raum, der mit den besten Luftpumpen nur schwierig herzustellen ist. Darin sind aber immer noch ca. 25 000 000 000 Molecüle in jedem Cubikmillimeter enthalten.

Die grosse Anzahl der Molecüle und die entsprechend kleine Masse derselben, auf welche diese Betrachtungen hinweisen, stimmt gleichfalls mit dem überein, was man aus anderen Eigenschaften über die Theilbarkeit der Stoffe weiss. Riechende Substanzen geben lange Zeit von ihrer Masse ab ohne wägbaren Verlust. Farbstoffe können in 100 millionenfacher Verdünnung noch sichtbar sein. Daraus folgt, dass sich die kleinste wägbare Quantität noch in mehr als hundert Millionen Theile theilen lassen muss. — Man hat Goldhäutchen hergestellt, deren Dicke auf nicht mehr als 5 Millionstel Millimeter zu schätzen war. Die Dicke der Goldmolecüle muss also jedenfalls noch kleiner sein.

Durch höchst sinnreiche Betrachtung hat man auf mehrfachen anderen Wegen schärfer die Grenzen zu bestimmen versucht, welche die Dimensionen der Molecüle und ihrer Bewegungen einschliessen. Die Ergebnisse solcher Betrachtungen können selbstverständlich unter einander und mit den oben angeführten Schätzungen nur ungefähr übereinstimmen; aber alle deuten darauf hin, dass die Molecüle zwar kleiner sind als Alles, was unsere Sinne wahrnehmen können, dass aber die Dimensionen derselben bequem nach Millimetern gemessen werden könnten, wenn sie auf das Zehnmillionenfache vergrössert würden.

509. In §. 505 wurde gezeigt, dass der Druck in einem Gase durch die kinetische Energie der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Gasmolecüle bestimmt wird, und die Vergleichung mit dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze ergab weiter, dass diese Energie der absoluten Temperatur proportional sein müsse. Es ergab sich mit Rücksicht auf jenes Gesetz die Gleichung:

$$\frac{n m \bar{u}^2}{3} = p v = R T.$$

Bezeichnet man nun mit K die kinetische Energie jener Bewegung in einem Moleculargewichte eines Gases, in Wärmeeinheiten gemessen, und mit A das calorische Aequivalent der mechanischen Energie (§. 419), so ist

$$K = A \frac{n m \bar{u}^2}{2},$$

oder wenn man obige Gleichung benutzt,

$$K = \frac{3}{2} A R T.$$

Dieser Ausdruck gilt für alle Gase, welche dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze gehorchen, weil für alle diese Gase K und R denselben Werth haben, wenn sie auf ein Moleculargewicht bezogen sind. Nach früheren Betrachtungen (§§. 425, 443) ist aber $A R = 2$, und folglich

$$K = 3 T.$$

Wenn sich die Temperatur um einen Grad erhöhen soll, so muss demnach zur Vermehrung der kinetischen Energie der geradlinigen Bewegung einem Moleculargewicht eines Gases $K/T = 3$ cal. als Wärme zugeführt werden.

Diese Wärmemenge müsste nun gleich der Wärmecapacität eines Moleculargewichts (der Molecularwärme) bei constantem Volum (c_v) sein, wenn die bei Temperaturerhöhung zugeführte Wärme ausschliesslich zur Vermehrung der geradlinigen Bewegung dienen würde. Aber nach der Tabelle des §. 444 hat sich nur für Quecksilberdampf die Molecularwärme ungefähr gleich 3 ergeben, bei allen anderen Gasen beträchtlich grösser. Der Quecksilberdampf ist auch das einzige der untersuchten Gase, dessen Molecül nur ein Atom enthält; es wurde schon früher (§§. 183, 444) erwähnt, dass die einfachere Constitution des Quecksilberdampfmolecüls, die sich aus der Dichte des Dampfes ergiebt, durch die Molecularwärme desselben in höchst bemerkenswerther Weise bestätigt wird. — Bei allen anderen Gasen besteht das Molecül aus mehreren Atomen, und darum ist es sehr wahrscheinlich, dass neben der geradlinig fort-

schreitenden noch eine andere Art der Wärmebewegung bestehe. Denn die Zusammenstösse müssen nothwendig Schwingungen der Atome gegen einander oder Rotationen derselben um ihren gemeinschaftlichen Schwerpunkt erzeugen, deren Lebhaftigkeit mit der Temperatur gleichfalls zunehmen muss. Die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle oder des Schwerpunktes derselben bildet daher nur einen Theil der gesammten Energie der Wärmebewegung. Die Molecularwärme bei constantem Volum stellt aber den Zuwachs der gesammten kinetischen Energie dar (vorausgesetzt, dass keine Wärme zu innerer Arbeit während der Erwärmung verbraucht wird).

Die gesammte kinetische Energie H bei der Temperatur T kann durch $H = c_v . T$ dargestellt werden, wenn man die Molecularwärme c_v als Constante ansehen darf (§. 444). Vergleicht man dieselbe mit der Energie der fortschreitenden Bewegung K, so ergiebt sich das Verhältniss beider Energiemengen:

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{c_v}.$$

Die Molecularwärme ist bei allen Gasen, mit Ausnahme des Quecksilbers, grösser als drei; daher auch $K:H$ überall ein echter Bruch. Die Energie der fortschreitenden Bewegung ist also auch hiernach nur ein Bruchtheil der gesammten kinetischen Energie, dessen Grösse man nach den in §. 444 gegebenen Molecularwärmen verschiedener Gase berechnen kann. Die folgende Tabelle enthält das Ergebniss der Rechnung.

Molecularformel	Atomzahl des Molecüls	$\frac{K}{H}$	Molecularformel	Atomzahl des Molecüls	$\frac{K}{H}$
Hg	1	1	SO_2	3	0,38
H_2	2	0,62	CS_2	3	0,30
N_2	2	0,62	NH_3	4	0,43
O_2	2	0,61	CH_4	5	0,47
Cl_2	2	0,45	CH_3Cl	5	0,30
Br_2	2	0,44	CH_2Cl_2	5	0,18
J_2	2	0,45	$CHCl_3$	5	0,17
NO	2	0,61	C_2H_4	6	0,32
CO	2	0,62	C_2H_4O	7	0,22
HCl	2	0,63	C_2H_5Cl	8	0,19
HBr	2	0,55	$C_2H_4Cl_2$	8	0,14
ClJ	2	0,48	C_2H_6O (Alkohol)	9	0,17
N_2O	3	0,38	C_2H_6O (Aether)	9	0,16
CO_2	3	0,40	C_6H_6	12	0,11
H_2O	3	0,45	$C_4H_{10}O$	15	0,09
H_2S	3	0,41	$C_4H_{10}S$	15	0,09

Die Energie der fortschreitenden Bewegung beträgt nach der Tabelle bei den zweiatomigen Gasen, mit Ausnahme von Chlor, Brom und Jod, etwa $^3/_5$ der gesammten Energie, bei mehratomigen Gasen in der Regel weniger, ohne dass man jedoch eine bestimmte Abhängigkeit des Verhältnisses von der Atomzahl erkennen könnte. Offenbar ist auch die Natur der Bestandtheile von merklichem Einfluss (vergl. §. 444).

Theoretische Betrachtungen ergeben, dass das Verhältniss der gesammten kinetischen Energie zu der Energie der fortschreitenden Bewegung von der Anzahl der Atome im Molecül, und mehr noch von der Art und der Festigkeit der Verbindung derselben abhängen muss. Dürfte man annehmen, dass die Atome in dem Molecül vollständig unabhängig von einander beweglich wären, so müsste die mittlere kinetische Energie eines jeden Atoms gleich sein der mittleren Energie der fortschreitenden Bewegung des ganzen Molecüls. Es wäre also $H = nK$, wenn n die Anzahl der Atome in einem Molecül bedeutet. Man sieht aus der obigen Tabelle, dass diese Beziehung keineswegs besteht. Das Verhältniss $K:H$ ist bei allen mehratomigen Gasen grösser als $1:n$. Die Atome nehmen danach einen geringeren Betrag der gesammten Energie für sich in Anspruch, als bei freier Beweglichkeit möglich wäre.

Die chemischen Eigenschaften der Gase gestatten aber auch nicht, anzunehmen, dass die Atome eines Molecüls unabhängig von einander frei beweglich seien. Es wäre sonst unverständlich, wie isomere Molecüle im Gaszustande bestehen könnten, oder wie sich z. B. Wasserstoff und Sauerstoff mischen könnten, ohne Wasser zu bilden. Viel eher würde es den chemischen Erscheinungen entsprechen, die Molecüle mehratomiger Gase als starre Körper zu betrachten, welche ausser der fortschreitenden Bewegung ihres Schwerpunktes nur noch Rotationen um den Schwerpunkt ausführen können. Unter dieser Voraussetzung hat man berechnet, dass das Verhältniss $K:H$ verschieden ausfallen muss, je nach der Gestalt der Molecüle, und zwar gleich 1 für kugelförmige Molecüle, 0,6 für andere Rotationskörper und 0,5 für ganz unregelmässige Gestalten. Das einatomige Quecksilbermolecül könnte danach Kugelgestalt haben. Die zweiatomigen Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und andere, für welche sich $K:H$ nahe gleich 0,6 oder 0,5 ergeben hat, könnten als Rotationskörper oder als starre Körper unregelmässiger Gestalt betrachtet werden. Für die meisten Gase mit grösserer Atomzahl aber ist das Verhältniss $K:H$ kleiner, als für starre Körper möglich wäre. Bei diesen muss noch eine andere Veränderung hinzukommen, welche beim Erwärmen Energie consumirt. Höchst wahrscheinlich wird innerhalb der Molecüle Arbeit geleistet, welche allmälig den Zusammenhalt der Atome lockert. Dies wurde schon früher aus dem Umstande geschlossen, dass bei allen Gasen mit grösserer Atomzahl die Molecularwärme mit steigender Temperatur zunimmt (§§. 444, 476).

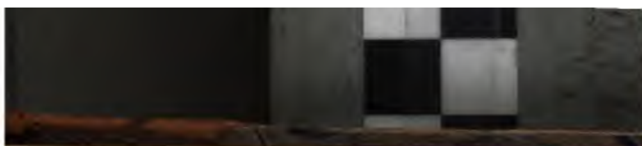
Im flüssigen und festen Zustande verschwindet die geradlinig fortschreitende Bewegung der Molecüle, während schwingende und rotirende Bewegungen in den Vordergrund treten. Mit der letzteren Art der Bewegung ist immer innere Arbeit verbunden, welche den Zusammenhalt der Atome und Molecüle allmälig lockert (Disgregation). Die Wärmecapacität der festen und flüssigen Stoffe hat daher eine complicirtere Bedeutung; dieselbe ist auch stets grösser als bei Gasen (§. 441). Wie trotzdem die

Atom- und Molecularwärme fester Körper einfache Gesetzmässigkeiten ergeben kann (Dulong-Petit'sches Gesetz, §. 442), ist noch nicht genügend erklärt.

In §. 476 wurde die Frage aufgeworfen, ob der Wärmewerth einer chemischen Reaction nicht eine gewisse Menge Energie enthalten könne, welche nicht durch die Arbeit der chemischen Kräfte erzeugt, sondern vor der Reaction als kinetische Energie in den reagirenden Stoffen vorhanden war. Offenbar könnte die Reactionswärme nur dann frei sein von solcher Energie, wenn die gesammte kinetische Energie des ganzen Systems der reagirenden Bestandtheile durch die Reaction nicht geändert würde, wenn also alle Atome bei gleicher Temperatur stets die gleiche mittlere kinetische Energie besässen, wie sie auch zu Molecülen verbunden sind. Die vorangehenden Betrachtungen zeigen, dass diese Bedingung für Gase nicht zutrifft, und wahrscheinlich noch weniger für feste oder flüssige Stoffe. Man kann aber für gasförmige Stoffe annähernd bestimmen, wie viel Wärme aus dieser Quelle stammt, wenn man daran festhält, dass die gesammte kinetische Energie in einem Moleculargewichte eines Gases durch das Product aus der specifischen Wärme bei constantem Volum in die absolute Temperatur, $c_v T$, angegeben wird. Nehmen wir als Beispiel die Verbrennung des Wasserstoffs nach der Gleichung: $2 H_2 + O_2 = 2 H_2 O$. Die Molecularwärme beträgt nach §. 444 für H_2 = 4,82, für O_2 = 4,95, für H_2O = 6,65 in kleinen Calorien. Der Inhalt des Systems an kinetischer Energie wäre danach vor der Reaction $(2 \times 4{,}82 + 4{,}96)\ T = 14{,}59\ T$ und nach der Reaction $2 \times 6{,}65\ T = 13{,}30\ T$. Der Unterschied von $(14{,}59 - 13{,}30)\ T = 1{,}29\ T$ muss während der Reaction als Wärme abgegeben werden, wenn die Temperatur ungeändert bleiben soll. Bei 100° ist der Unterschied 1,29 × 393 = 508 cal. oder 0,508 Cal. Die Hälfte dieses Betrages (0,254 Cal.) ist in der Verbrennungswärme von einem Moleculargewicht Wasserstoff enthalten. Von dieser Verbrennungswärme, die bei 100° und bei constantem Volum = 57,698 Cal. beträgt, wären also unter den gemachten Voraussetzungen nur 57,698 − 0,254 = 57,444 Cal. durch die Arbeit der chemischen Kräfte während der Reaction erzeugt. — Die entsprechende Rechnung ergiebt, dass durch die Verbrennung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff die kinetische Energie des Systems um 1,222 Cal. (bei 20° für ein Moleculargewicht CO) grösser wird. Die Verbrennungswärme erscheint daher um eben diesen Betrag kleiner als die chemische Energie, welche durch den Process in Wärme verwandelt wird. Die Correction ist jedoch auch hier sehr klein gegen die gesammte Verbrennungswärme (67,670 Cal. bei 20° und bei constantem Volum). Für die meisten thermochemischen Betrachtungen sind so kleine Correctionen überhaupt ohne Belang, da sie in die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler fallen (vergl. §. 415).

510. Die Erklärung der Eigenschaften der Gase durch die kinetische Theorie ruht wesentlich auf der Voraussetzung, dass die geradlinige Bewegung der Molecüle oder ihrer Schwerpunkte durch die Zusammenstösse nur während verhältnissmässig sehr kurzer Zeit gestört werde. Während der Dauer eines Zusammenstosses, d. h. so lange die Molecüle auf einander einwirken können, muss die Bahn derselben krummlinig sein. Die Eigenschaften eines vollkommenen Gases zeigen sich aber nach

[illegible]



abhängen. Es ist daher verständlich, dass ein stark comprimirtes Gas bei höherer Temperatur noch die Eigenschaften eines Gases beibehalten, durch Abkühlung jedoch zu einer wahren Flüssigkeit werden kann. Der Uebergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande vollzieht sich unter solchen Umständen ohne sichtbare Veränderung.

Mit den theoretischen Vorstellungen sind die beobachteten Thatsachen in bestem Einklang. Man hat namentlich an dem Kohlendioxyd den Uebergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande ausführlich studirt. Dabei hat sich gezeigt, dass das Kohlendioxyd nur bei Temperaturen unter 31° durch Druck zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann. Die Condensation erfolgt unter den gewöhnlichen Erscheinungen; während anfänglich das Volum des Gases bei zunehmendem Drucke stetig sich verkleinert, beobachtet man bei einer gewissen Druckgrenze plötzlich starke Abnahme des Volums und gleichzeitig das Erscheinen der Flüssigkeit, die sich von dem noch nicht condensirten Reste des Gases sichtbar scheidet. Dagegen bleibt das Kohlendioxyd bei allen Temperaturen über 31° unter jedem noch so grossen Drucke gasförmig. Man beobachtet bei zunehmendem Drucke keine sichtbare Scheidung von Flüssigkeit und Gas; die Substanz bleibt homogen. Das Volum nimmt stetig ab bis zu den höchsten Drucken, wenn auch stark abweichend von dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, und die Dichtigkeit des Gases nähert sich schliesslich mehr und mehr der Dichtigkeit des bei niedrigeren Temperaturen flüssigen Kohlendioxydes. Wenn alsdann bei gleichbleibender Temperatur der Druck wieder vermindert wird, so erfolgt ebenso stetige Zunahme des Volums. Wenn man aber statt dessen unter 31° abkühlt, so geht das Gas unmerklich in eine Flüssigkeit über, wie daran zu erkennen ist, dass Verdampfung in gewöhnlicher Weise stattfindet, wenn dazu der Raum geboten wird.

Aehnlich wie das Kohlendioxyd verhalten sich alle gasförmigen Stoffe, die man untersucht hat. Viele Gase, namentlich Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd etc. sind früher für unfähig gehalten worden, den flüssigen Zustand anzunehmen, weil sie bei gewöhnlichen Temperaturen unter den stärksten Drucken gasförmig blieben. Als man aber die Compression bei möglichst niedriger Temperatur versuchte, konnte in allen Fällen Verflüssigung nachgewiesen werden. — Umgekehrt hat man an vielen bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffen beobachtet, dass dieselben oberhalb einer gewissen Temperatur stets Gaszustand annehmen, wie klein auch der dargebotene Raum sei. Die Verflüssigung durch Druck kann wahrscheinlich bei allen gasförmigen Stoffen durch Erhöhung der Temperatur über eine gewisse Grenze unmöglich gemacht werden. Man nennt diese Grenze die kritische Temperatur oder den absoluten Siedepunkt. Es mag daran erinnert werden, dass die Abnahme der Verdampfungswärme mit steigender Temperatur gleichfalls auf eine Grenze hinweist, bei welcher kein Unterschied mehr zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande besteht; die Verdampfungswärme wird gleich Null, und zwar in der Nähe des absoluten Siedepunktes (§. 447).

Der absolute Siedepunkt steht ohne Zweifel in naher Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung und könnte ebenso gut oder besser zur Charakterisirung verschiedenartiger Stoffe dienen, wie der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck oder der Schmelzpunkt. Bis jetzt ist aber der absolute Siedepunkt nur für eine verhältnissmässig kl

Anzahl von Stoffen sicher bestimmt. Es möge daher genügen, die bekannten absoluten Siedepunkte einiger Stoffe hier zusammenzustellen.

Absolute Siedepunkte.

Sauerstoff	—113°	Aethylformiat . . .	230°
Methan	—76	Methylacetat . . .	230
Aethylen	9	Methylalkohol . . .	233
Kohlendioxyd . . .	31	Aethylalkohol . . .	234
Acetylen	37	Iso-Propylalkohol .	235
Chlorwasserstoff . .	51	Norm.-Propylalkohol	258
Chlor	148	Chloroform	260
Schwefeldioxyd . .	155	Schwefelkohlenstoff .	272
Chloräthyl	183	Benzol	281
Aethyläther . . .	190	Wasser über . . .	400

511. Die Verdampfung einer Flüssigkeit findet stets unter Wärmeabsorption statt, die erst in der Nähe des absoluten Siedepunktes verschwindend klein wird; es wird Energie zu innerer Arbeit verbraucht, um die Molecüle aus ihren gegenseitigen Wirkungssphären zu entfernen. Die Verdampfung muss daher als eine Wirkung der Wärme angesehen werden, durch welche die Molecularkräfte überwunden werden. Die Vorstellung, dass die Wärme eine Bewegung sei, erklärt in einfachster Weise, wie eine solche Wirkung zu Stande kommen kann. Jeder in Bewegung begriffene Körper kann sich gegen den Sinn der Kräfte bewegen, die auf ihn wirken (ein aufwärts geworfener Körper z. B. gegen den Sinn der Schwerkraft), bis seine kinetische Energie durch die Arbeit jener Kräfte vernichtet ist. Die Molecüle einer Flüssigkeit können sich daher wie Gasmolecüle bewegen, sobald ihre kinetische Energie hinreicht, um nach jedem Zusammenstosse die Anziehung der Molecularkräfte wieder zu überwinden. Da nun die kinetische Energie der Wärmebewegung mit der Temperatur wächst, so ist es begreiflich, dass in höherer Temperatur leichter und häufiger Verdampfung eintritt, und dass sogar oberhalb gewisser Temperaturgrenzen keine Flüssigkeit mehr als solche bestehen kann.

Aber auch weit unter ihrem absoluten Siedepunkte können die Flüssigkeiten in Dampf verwandelt werden, und zwar zeigt sich die Dampfbildung unter diesen Umständen weniger von der Temperatur als von der Grösse des für den Dampf verfügbaren Raumes abhängig. In einem abgeschlossenen Raume, in welchem überall gleiche Temperatur herrscht, verdampft im Allgemeinen nur ein Theil der Flüssigkeit, während ein anderer Theil flüssig bleibt. Diese merkwürdige Erscheinung beansprucht um so mehr eingehende Erklärung, als sich dieselbe in ganz analoger Weise wiederholt, wenn die Wärme den chemischen Kräften entgegenwirkt, bei der Dissociation.

Die Erklärung ist nach der kinetischen Theorie der Wärme darin zu suchen, dass der Bewegungszustand der einzelnen Molecüle eines warmen Körpers ungleich und wechselnd ist. Durch die Temperatur ist nur die gesammte Energie der Wärmebewegung eines Körpers oder die mittlere Energie seiner Molecüle bestimmt. Die wirkliche Vertheilung der gesammten Energie an die einzelnen Molecüle muss man sich so vorstellen, wie sie der Zufall herbeiführen würde.

Die Mehrzahl der Molecüle wird mit der Grösse ihrer Bewegungsenergie dem Mittelwerthe nahe kommen, ein kleinerer Theil wird merklich grössere oder kleinere Energie besitzen, und einzelne Molecüle können durch zufällige Anhäufung sehr grosse oder auch sehr kleine, von dem Mittelwerthe weit abweichende, Geschwindigkeiten erlangen (vergl. §. 533). Denkt man sich nun eine Flüssigkeit bei derartigem Bewegungszustande ihrer Molecüle in einen leeren Raum gebracht, so wird hier und da ein Molecül der obersten Flüssigkeitsschicht solche Grösse und Richtung der Geschwindigkeit annehmen, dass es sich von den Nachbarmolecülen losreissen und von der Oberfläche der Flüssigkeit hinweg in den leeren Raum hinein *als Gasmolecül* bewegen kann. Wenn der freie Raum *unbegrenzt* ist oder wenn die losgerissenen Molecüle stets entfernt werden (etwa durch Absorption, oder durch einen Strom eines anderen Gases fortgeführt), so wird allmälig die ganze Flüssigkeitsmasse auf dem angedeuteten Wege verdampfen können, da nach und nach jedes Flüssigkeitsmolecül an die Oberfläche gelangen und dort den geeigneten Bewegungszustand annehmen kann. Wenn dagegen der freie Raum über der Flüssigkeit *abgeschlossen* ist, so sammeln sich darin die Dampfmolecüle an; sie müssen alsdann wie in jedem anderen Gase gegen einander, gegen die Wand und auch gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen. An der Oberfläche aber können die auftreffenden Molecüle zurückgehalten und ins Innere der Flüssigkeit geführt werden. Durch diesen Umstand wird die Verdampfung in abgeschlossenem Raume begrenzt. *Der Zustand des Systems bleibt scheinbar unverändert, sobald in der Zeiteinheit ebenso viele Molecüle von der Flüssigkeitsoberfläche aufgefangen werden, als sich in derselben Zeit von der gleichen Oberfläche lostrennen können.*

Nun ist die Zahl der von der Flächeneinheit *sich lostrennenden* Molecüle bei einer bestimmten Flüssigkeit wesentlich von *der Temperatur* abhängig; denn je höher die Temperatur, desto grösser ist im Allgemeinen die Lebhaftigkeit der Wärmebewegung und desto häufiger wird es einzelnen Molecülen gelingen, aus der Wirkungssphäre ihrer Nachbarn zu entkommen. Die Zahl der Dampfmolecüle aber, die in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Flüssigkeitsoberfläche stossen und dort *aufgefangen* werden können, ist nach §. 505 proportional dem Druck oder der Dichte des Dampfes. Der scheinbare Gleichgewichtszustand wird demnach eintreten, wenn sich so viele Dampfmolecüle in dem verfügbaren Raume angesammelt haben, dass *der Druck des Dampfes eine gewisse Grenze erreicht hat, welche von der Temperatur der Flüssigkeit abhängig ist.* Dieser Grenzdruck wird die *Maximalspannung* oder die *Tension* des Dampfes bei der gegebenen Temperatur genannt. — Wenn die Maximalspannung überschritten wird, so treffen *mehr* Dampfmolecüle auf die Flüssigkeitsoberfläche, als in derselben Zeit sich losreissen können; es findet alsdann *Condensation* statt, bis der Druck wieder auf die zulässige Grenze herabgesunken ist. Lastet ein *bestimmter Druck* (z. B. der Druck einer Atmosphäre) auf der Flüssigkeit, welcher sich der zur Dampfbildung nöthigen Volumvergrösserung entgegenstellt, so muss dieser Druck durch die Stosskraft der ausgesandten Molecüle überwunden werden, wie bei der Ausdehnung eines Gases. Die Dampfbildung kann unter solchen Umständen erst bei einer

Temperatur beginnen, bei welcher Molecüle in hinreichender Anzahl von der Flüssigkeit sich lostrennen, um die verlangte Wirkung hervorzubringen, d. h. bei einer Temperatur, bei welcher die Spannung des entstehenden Dampfes gleich ist dem zu überwindenden Drucke. Diese Temperatur ist der Siedepunkt unter dem gegebenen Drucke. Der Siedepunkt verschiedenartiger Stoffe wird danach um so höher liegen, je grösser die Cohäsion der Molecüle im flüssigen Zustande ist, und je weniger dieselben ihrer Gestalt und Masse nach geeignet sind, sich ohne gegenseitige Störung geradlinig als Gasmolecüle zu bewegen.

512. Die Erfahrung lehrt, dass der Siedepunkt zu der chemischen Zusammensetzung in gesetzmässiger Beziehung steht. Schon früher (§. 192) wurde gezeigt, dass die Flüchtigkeit der Elemente von der Stellung in den Atomgewichtsperioden abhängt. Unter den Verbindungen anorganischen Ursprungs sind verhältnissmässig zu wenige flüchtig, um nach weiteren Gesetzmässigkeiten suchen zu können. Aber in der organischen Chemie sind die Siedepunkte der zahlreichen flüchtigen Verbindungen von jeher zur Erkennung und Unterscheidung einzelner Stoffe benutzt worden, und hier haben sich eine Reihe gesetzmässiger Beziehungen der Siedepunkte zu der chemischen Zusammensetzung und Constitution ergeben. Dieselben gelten zwar nicht ohne Ausnahmen und nur angenähert, wie alle derartigen empirischen Gesetze, aber sie gestatten doch schon bemerkenswerthe Einblicke auf den Grund der beobachteten Erscheinungen.

Der Siedepunkt der Kohlenstoffverbindungen steigt unter sonst gleichen Bedingungen stets mit wachsendem Moleculargewichte. Am deutlichsten tritt dies hervor, wenn man Verbindungen analoger Constitution in homologe Reihen ordnet. Der Siedepunkt steigt in solchen Reihen annähernd proportional dem Moleculargewichte bis zu den höheren Gliedern, die überhaupt nicht mehr ohne Zersetzung flüchtig sind. In der folgenden Zusammenstellung sind die Siedepunkte unter dem Druck einer Atmosphäre für einige Reihen homologer Verbindungen angegeben, die sich von den normalen Grenzkohlenwasserstoffen ableiten.

Siedepunkte homologer normaler Grenzverbindungen.

n	Kohlenwasserstoffe		Chloride		Acetate	
	C_nH_{2n+2}	Differ.	$C_nH_{2n+1}Cl$	Differ.	$C_nH_{2n+1}(C_2H_3O_2)$	Differ.
1	Gas		−22°		57°	
				34		20
2	"		12		77	
				34		24
3	"		46		101	
				32		24
4	1°		78		125	
		37		29		23
5	38		107		148	
		32		26		21
6	70		133		169	
		29				
7	99		—	2 × 23,5	—	2 × 19
		25				
8	124		180		207	
9	—		—		—	
10	—		—		—	

Siedepunkte homologer normaler Grenzverbindungen.

n	Alkohole		Säuren	
	$C_nH_{2n+1}OH$	Differ.	$C_nH_{2n}O_2$	Differ.
1	66⁰		100⁰	
2	78	12	119	19
3	97	19	141	22
4	117	20	163	22
5	137	20	184	21
6	157	20	204	20
7	176	19	222	18
8	192	16	236	14
9	—		253	17
10	—		269	13

Die Siedepunkte werden in jeder dieser Reihen mit wachsendem Moleculargewichte höher, und die beigesetzten Differenzen der Siedepunkte benachbarter Glieder jeder Reihe lassen erkennen, dass ein Zuwachs der Molecularformel um CH_2 eine Erhöhung des Siedepunktes um 20 bis 25^0, freilich manchmal auch mehr (bis 37^0) oder weniger (bis 13^0) bewirkt. Man hat früher geglaubt, die Differenzen der Siedepunkte homologer Verbindungen seien gleich gross. Aber solche Gleichheit kann der ausgedehnteren Erfahrung gegenüber nicht mehr angenommen werden, wenn auch grössere Genauigkeit der Beobachtungen und grössere Reinheit der Präparate in Zukunft von den oben und im Folgenden mitgetheilten Zahlen einzelne noch verändern und verbessern können. Vielmehr scheint sich eine **regelmässige Aenderung** der Siedepunktsdifferenzen in jeder Reihe zu zeigen. Denn wenn man die ersten Glieder ausnimmt, so erhöht sich der Siedepunkt stets um so weniger für gleichen Zuwachs der Molecularformel, je grösser das Moleculargewicht bereits ist.

Die **Siedepunkte** sind von dem **Druck** abhängig, der auf den siedenden Flüssigkeiten lastet. Aber nach den vorhandenen Beobachtungen kann der Druck erheblich grösser oder kleiner werden als eine Atmosphäre, ohne dass sich die **Differenzen** der Siedepunkte wesentlich ändern. In der Reihe der homologen **Fettsäuren** hat man z. B. folgende Siedepunkte unter Drucken von 30, 360, 760 und 1160 mm gefunden:

Siedepunkt der	unter dem Druck von							
	30 mm	Diff.	360 mm	Diff.	760 mm	Diff.	1160 mm	Diff.
Ameisensäure	19⁰		77⁰		100⁰		—	
Essigsäure	31⁰	12⁰	96⁰	19⁰	119⁰	19⁰	132⁰	—
Propionsäure	51⁰	20⁰	117⁰	21⁰	140⁰	20⁰	152⁰	20⁰
Buttersäure	61⁰	10⁰	137⁰	20⁰	162⁰	22⁰	175⁰	2[illegible]

Unter dem niedrigsten Druck von 30 mm sind die Differenzen wohl weniger regelmässig; aber dieselben bleiben fast unverändert, wenn der Druck 400 mm grösser oder kleiner wird als eine Atmosphäre. Man darf sich daher mit dem begnügen, was die Siedepunkte unter Atmosphärendruck lehren können.

Die Siedepunkte der verschiedenartigsten organischen Verbindungen werden um ähnliche Beträge erhöht, wie sie sich in obigen homologen Reihen finden, wenn an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch Methyl ersetzt wird. Man vergleiche z. B. die folgenden Siedepunkte homologer Aldehyde:

			Differ.
Acetaldehyd	C_2H_4O	21°	28°
Propionaldehyd . . .	C_3H_6O	49°	26°
Butyraldehyd	C_4H_8O	75°	27°
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	102°	

oder der Chloride von Säureradicalen:

Acetylchlorid	C_2H_3OCl	55°	25°
Propionylchlorid . . .	C_3H_5OCl	80°	21°
Butyrylchlorid . . .	C_4H_7OCl	101°	13°
Valerylchlorid	C_5H_9OCl	114°	

oder der Mercaptane:

Methylmercaptan . . .	CH_3SH	20°	16°
Aethylmercaptan . . .	C_2H_5SH	36°	32°
Propylmercaptan . . .	C_3H_7SH	68°	30°
Butylmercaptan . . .	C_4H_9SH	98°	

oder der Amine:

Aethylamin	$C_2H_5NH_2$	18°	32°
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	50°	26°
Butylamin	$C_4H_9NH_2$	76°	
Anilin	$C_6H_5NH_2$	184°	14°
Toluidin	$C_7H_7NH_2$	197—199°	

u. s. w.

Wenn der Eintritt von CH_3 für H isomere Verbindungen erzeugt, so bewirkt derselbe ungleiche Erhöhung des Siedepunktes. Ueberhaupt sieden isomere Kohlenstoffverbindungen im Allgemeinen bei verschiedenen Temperaturen. Während der Siedepunkt bei dem Uebergange von dem normalen Butan, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, zu dem normalen Pentan, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, um 37° (von 1° auf 38°) steigt, siedet der secundäre Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung, $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_3$, nur 29° höher (bei 30°), und noch bedeutend niedriger ist der Siedepunkt des dritten isomeren, des tertiären Tetramethylmethans, $C(CH_3)_4$ (bei 9,5°). — Ganz entsprechende Unterschiede beobachtet man an den Hexankohlenwasserstoffen, C_6H_{14}. Es fanden sich die Siedepunkte von

Normal-Hexan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$= 70^0$
Aethylisobutyl	$\frac{CH_3}{CH_3}>CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$= 62^0$
Diisopropyl	$\frac{CH_3}{CH_3}>CH_2-CH_2<\frac{CH_3}{CH_3}$	$= 58^0$
Trimethyläthylmethan . .	$(CH_3)_3\equiv C-CH_2-CH_3$	$= 45^0$

Auch in isomeren Alkoholen, Säuren etc., deren Verschiedenheit auf die ungleiche Verkettung der Kohlenstoffatome zurückzuführen ist, erkennt man einen ähnlichen Einfluss auf den Siedepunkt:

Normal-Butylalkohol. . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$= 117^0$
Isobutylalkohol	$\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CH_2-OH$	$= 108^0$
Trimethylcarbinol	$(CH_3)_3\equiv C-OH$	$= 84^0$
Normal-Valeriansäure . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CO-OH$	$= 184^0$
Isovaleriansäure	$\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CH_2-CO-OH$	$= 175^0$
Methyläthylessigsäure . .	$\frac{CH_3-CH_2}{CH_3}>CH-CO-OH$	$= 173^0$
Trimethylessigsäure . . .	$(CH_3)_3\equiv C-CO-OH$	$= 161^0$

Der Siedepunkt isomerer Verbindungen ist nach diesen Beispielen um so höher, je länger gestreckt die Kette der Kohlenstoffatome in dem Molecüle ist, und um so niedriger, je mehr sich dieselbe verzweigt.

Der Siedepunkt aromatischer Verbindungen erfährt gleichfalls eine Erhöhung, wenn CH_3 an Stelle von H tritt, welche verschieden gross ist, je nach der Constitution der entstehenden Verbindung. Wenn nicht in dem Benzolkerne, sondern in einer sogenannten Seitenkette, Wasserstoff substituirt wird, so steigt der Siedepunkt um etwa 23^0:

Methylbenzol . . .	$C_6H_5(CH_3)$ . . .	111^0
Aethylbenzol . . .	$C_6H_5(C_2H_5)$ . . .	134^0
Propylbenzol . . .	$C_6H_5(C_3H_7)$ . . .	157^0
Butylbenzol . . .	$C_6H_5(C_4H_9)$ . . .	180^0

Wenn aber Methyl an ein Kohlenstoffatom des Benzols selbst, an Stelle eines Wasserstoffs, gebunden wird, so beträgt die Siedepunktserhöhung gewöhnlich mehr, circa 28^0:

Benzol	C_6H_6	80⁰
Methylbenzol	$C_6H_5(CH_3)$ . .	111⁰
Orthodimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2$ . .	142⁰
Paradimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2$ . .	137⁰
Metadimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2$ . .	137⁰
Trimethylbenzol . . .	$C_6H_3(CH_3)_3$ . .	163—166⁰
Tetramethylbenzol . . .	$C_6H_2(CH_3)_4$ . .	190—193⁰
Pentamethylbenzol . . .	$C_6H(CH_3)_5$ . .	230⁰
Hexamethylbenzol . . .	$C_6(CH_3)_6$ . . .	253⁰

An den isomeren Dimethylbenzolen ist zu ersehen, dass auch die gegenseitige Stellung der Substituenten auf den Siedepunkt Einfluss haben kann.

Ganz andere Wirkungen beobachtet man, wenn der Wasserstoff eines Hydroxyls (in Alkoholen, Säuren etc.) durch Methyl ersetzt wird. Der Siedepunkt wird in diesem Falle erniedrigt. Die entstehenden Aether sind alle bedeutend flüchtiger, als die isomeren, und sogar als die ursprünglichen, Hydroxylverbindungen, trotz dem geringeren Moleculargewichte der letzteren:

Aethylalkohol	C_2H_5OH	78⁰
Methyläthyläther . . .	$C_2H_5O(CH_3)$ . . .	11⁰
Propylalkohol	C_3H_7OH	97⁰
Essigsäure	$C_2H_3O{-}OH$	119⁰
Essigsäure-Methyläther	$C_2H_3O{-}O(CH_3)$ . .	56⁰
Propionsäure	C_3H_5OH	140⁰

In Folge dieser Erniedrigung des Siedepunktes lassen sich manche Aether unzersetzt verflüchtigen, deren Muttersubstanz nicht ohne Zersetzung zum Sieden gebracht werden kann, z. B. die Aether der Oxalsäure, der Milchsäure etc.

Die Aetherbildung ist nicht immer von gleich grosser Erniedrigung des Siedepunktes begleitet, und an manchen Beispielen lässt sich wieder ein Zusammenhang mit der Natur der entstehenden Verbindung erkennen. Die Glycolsäure, $HO{-}CH_2{-}CO{-}OH$, enthält (wie ihre Homologen) zwei Hydroxyle verschiedener Function (§. 269); sie bildet demgemäss auch zwei verschiedene Aether, welche aber nicht bei derselben Temperatur sieden:

$(CH_3){-}O{-}CH_2{-}CO{-}OH$ . . . Siedepunkt 178⁰
$HO{-}CH_2{-}CO{-}O(CH_3)$ . . . . „ 151⁰

Aus beiden Aethern entsteht durch Ersatz des zweiten Hydroxylwasserstoffs dieselbe Verbindnng:

$(CH_3){-}O{-}CH_2{-}CO{-}O{-}(CH_3)$. . Siedepunkt 139⁰.

Der erste Aether ist noch eine Säure; dessen Siedepunkt wird durch den Eintritt eines zweiten CH_3 um 22⁰ erniedrigt. Der zweite Aether ist dagegen noch Alkohol; sein Siedepunkt sinkt durch die wiederholte Aetherbildung um 31⁰. — Homologe Aether jeder Art haben wieder um so höheren Siedepunkt, je grösser ihr Moleculargewicht ist, gleichgültig, ob der Zuwachs ein Säureradical oder ein Alkoholradical trifft.

Der Eintritt eines Sauerstoffatoms in das Molecül einer Kohlenstoffverbindung erhöht stets den Siedepunkt, sowohl wenn dasselbe Wasserstoff ersetzt, als auch wenn es sich zwischen die Bestandtheile des Molecüls als verbindendes Glied einschaltet. — Die Fettsäuren sieden gewöhnlich um circa 40⁰ höher als die Alkohole, aus welchen man sich dieselben durch Austausch von O gegen H_2 entstanden denken kann:

Methylalkohol	CH_4O	60⁰
Ameisensäure	CH_2O_2	100⁰
Aethylalkohol	C_2H_6O	78⁰
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	119⁰
Benzylalkohol	C_7H_8O	207⁰
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	250⁰

Die Flüchtigkeit vermindert sich gleichfalls, wenn in einem Kohlenwasserstoff O gegen H_2 ausgetauscht wird; wenn dadurch isomere Verbindungen entstehen können, ist deren Siedepunkt verschieden. Das Aethan, C_2H_6, ist ein Gas bei Temperaturen über 0⁰, der Acetaldehyd, C_2H_4O, siedet bei 21⁰, und das isomere Aethylenoxyd bei 13⁰.

Durch Einschaltung eines Sauerstoffatoms zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff, so dass eine Hydroxylverbindung entsteht, wird die Flüchtigkeit noch mehr herabgedrückt. Der Aethylalkohol, C_2H_5OH, siedet erst bei 78⁰, um 57⁰ höher als der Aldehyd, C_2H_4O, und die folgenden Beispiele lassen erkennen, dass der Siedepunkt der Alkohole gegen den der entsprechenden Kohlenwasserstoffe um mehr als 100⁰ vermindert sein kann:

Butan	C_4H_{10}	1⁰
Butylalkohol	C_4H_9OH	117⁰
Normal-Pentan	C_5H_{12}	38⁰
Normal-Amylalkohol	$C_5H_{11}OH$	137⁰
Toluol	C_7H_8	111⁰
Benzylalkohol	C_7H_7OH	207⁰

Dieselbe beträchtliche Erhöhung des Siedepunktes durch den Eintritt von Sauerstoff erfahren Verbindungen, welche schon Sauerstoff enthalten. Die mehrwerthigen Alkohole sieden höher als die einwerthigen (Aethylenglycol, $C_2H_6O_2$, bei 198⁰, gegen Aethylalkohol, C_2H_6O, bei 78⁰, oder Glycerin, $C_3H_8O_3$, bei 290⁰, gegen Propylalkohol, C_3H_8O, bei 97⁰), die Säuren sieden höher als die zugehörigen Aldehyde (Essigsäure, $C_2H_4O_2$, bei 119⁰, gegen Acetaldehyd, C_2H_4O, bei 21⁰), und zwar stets um einen Betrag, der 100⁰ nahe kommt. Die Flüchtigkeit organischer Verbindungen erscheint überhaupt unter sonst gleichen Umständen um so geringer, je grösser der Sauerstoffgehalt derselben ist. Die meisten Verbindungen, welche mehr als zwei Sauerstoffatome in ihrem Molecül enthalten, zersetzen sich, ehe sie unter gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden kommen.

Von demselben Kohlenwasserstoff können sich verschiedene Alkohole ableiten, wenn verschiedene Stellungen des Hydroxyls gegen die Kohlen-

stoffatome möglich sind (§. 241). Auch diese Art der Isomerie bedingt sehr bemerkenswerthe Siedepunktsdifferenzen. Diejenigen Alkohole sieden am höchsten, welche das Hydroxyl an ein Endkohlenstoffatom gebunden enthalten, während die anderen niedrigeren Siedepunkt haben, in welchen nach dem Formelbilde das Hydroxyl mehr gegen die Mitte des Moleculs gerückt erscheint:

Normal-Propylalkohol . .	$CH_3-CH_2-CH_2(OH)$	97°
Isopropylalkohol	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	83°
Normal-Butylalkohol. . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$	117°
Methyläthylcarbinol . . .	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	109°
Normal-Amylalkohol . . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ . .	137°
Methylnormalpropylcarbinol	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$ . .	118°
Diäthylcarbinol.	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$ . .	117°
Trimethylenglycol	$CH_2(OH)-CH_2-CH_2(OH)$	216°
Propylenglycol	$CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$	185°

Diese Erscheinung ist in Parallele zu stellen mit der schon erwähnten Thatsache, dass die Aether stets niedriger sieden als die isomeren Säuren oder Alkohole. In den Aethern findet sich ein Sauerstoffatom als verbindendes Glied zwischen zwei Kohlenstoffatomen, in den Säuren und Alkoholen dagegen ist der Sauerstoff nur an ein Kohlenstoffatom gebunden, und bildet mit dem Wasserstoff das Ende einer Atomkette. Man beobachtet nun weiter an den Aethern um so niedrigere Siedepunkte, je gleichmässiger die Bestandtheile auf die beiden Theile des Moleculs, welche durch das Sauerstoffatom zusammengehalten werden, vertheilt sind:

Methylpropyläther . . .	$C_3H_7-O-CH_3$	50°
Diäthyläther	$C_2H_5-O-C_2H_5$	35,5°
Essigsäurebutyläther. . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$.	124,3°
Propionsäurepropyläther .	$CH_3-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_3$.	122,4°
Buttersäureäthyläther . .	$CH_3-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-CH_3$.	121,0°

Es scheint aus diesen Beispielen die Regel hervorzugehen, dass diejenigen Sauerstoffverbindungen niedriger sieden, welche nach dem Formelbilde die Sauerstoffatome mehr in der Mitte des Moleculs enthalten. Doch ist diese Regel nicht ohne Ausnahmen. Das Aceton z. B., $CH_3-CO-CH_3$, siedet höher (bei 57°) als der isomere Propionaldehyd, CH_3-CH_2-CHO (bei 49°), obgleich nur in dem Molecül des ersteren das Sauerstoffatom an das mittlere Kohlenstoffatom gebunden ist.

Wenn Chlor, Brom oder Jod an Stelle von Wasserstoff in organische Verbindungen eintreten, so erhöht sich der Siedepunkt stets, und zwar um so mehr, je grösser das Atomgewicht des substituirenden Halogens ist:

	Kohlen-wasserstoff	Chlorid	Bromid	Jodid
Methan	—	— 24°	13°	44°
Aethan	—	12°	39°	72°
Butan	38°	69°	100°	131°
Benzol	80°	132°	155°	—

Diese Zahlen geben die Siedepunkte der Monosubstitutionsproducte an. Wenn mehr als ein Atom Halogen eintritt, so erhöht sich der Siedepunkt entsprechend mehr. Die Erhöhung ist jedoch in diesem Falle verschieden, je nach der Stellung der Substituenten gegen einander; isomere Verbindungen haben ungleichen Siedepunkt. Die folgende Zusammenstellung, welche die Siedepunkte sämmtlicher möglichen Chlorderivate des Aethans enthält, mag dies zeigen:

CH_3-CH_2Cl . . . 12,5°

CH_2Cl-CH_2Cl . . . 84,1° CH_3-CHCl_2 . . . 57,7°

$CH_2Cl-CHCl_2$ . . . 113,7° CH_3-CCl_3 . . . . 74,1°

$CHCl_2-CHCl_2$ . . . 146,8° $CH_2Cl-CCl_3$ . . . 130,5°

$CHCl_2-CCl_3$ . . . 161,7°

CCl_3-CCl_3 . . . . 187°

Man sieht, dass der Eintritt eines jeden Chloratoms den Siedepunkt erhöht, aber nicht immer um gleichviel. Unter den isomeren Chloriden sieden diejenigen niedriger, welche mehr Chlor an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Die gleichmässige Vertheilung des eintretenden Chlors an die beiden Kohlenstoffatome vermindert die Flüchtigkeit. Die analoge Erscheinung hat sich bereits bei der Substitution von CH_3 für Wasserstoff gezeigt (siehe oben).

Von den mancherlei gesetzmässigen Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und Constitution und dem Siedepunkte, welche die organische Chemie aufgedeckt und in grösserem oder kleinerem Umfange gültig befunden hat, konnten hier nur einige der wichtigeren besprochen werden. Solche Gesetzmässigkeiten haben häufig dazu gedient, über die noch unbekannte Constitution organischer Verbindungen Aufschluss zu gewinnen. Versuche, dieselben unter einheitlichem Gesichtspunkte zusammenzufassen, sind jedoch noch nicht zur Reife gediehen. Als feststehend mag gelten, dass der Siedepunkt unter sonst gleichen Umständen mit wachsendem Moleculargewichte steigt. Dies erklärt sich nach der kinetischen Gastheorie dadurch, dass die leichteren Molecüle grössere Geschwindigkeit der geradlinig fortschreitenden Bewegung besitzen und grössere Wegstrecken ungestört zurücklegen können (§. 506). Die übrigen betrachteten Erscheinungen weisen mehrfach darauf hin, dass diejenigen Verbindungen leichter flüchtig sind, in welchen nach dem Formelbilde die schwereren Atome (des Sauerstoffs namentlich) gegen die Mitte des Molecüls gerückt, oder die Bestandtheile überhaupt möglichst dicht zusammengedrängt, erscheinen. Auch dies wäre mit den Forderungen der kinetischen Theorie im Einklang, weil langgestreckte Molecüle um so mehr

Energie zu rotirender Bewegung beanspruchen müssen, je weiter ihre Masse von dem Schwerpunkte entfernt liegt, während dagegen eine gedrängte Gruppirung der Atome das Molecül besser geeignet macht, die geradlinige Bewegung zu erlangen, welche allein für den Uebergang in den Gaszustand erforderlich ist. Es muss indessen zugegeben werden, dass unsere Kenntnisse über die Constitution chemischer Verbindungen, welche in den Formelbildern zunächst ihren Ausdruck finden sollen, kein sicheres Urtheil über die Gestalt der Molecüle und die Vertheilung der Masse in denselben gestatten. Aber man darf hoffen, dass Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften Manches noch werden aufklären können, was die chemische Untersuchung unklar lässt, und die betrachteten Siedepunktsregelmässigkeiten widersprechen mindestens nicht dem, was man aus den Constitutionsformeln entnehmen kann.

513. Die Erscheinungen beim Sieden von Flüssigkeitsgemischen, welche für die Chemie von hervorragender praktischer Bedeutung sind, hängen von der Spannung der Dämpfe der gemischten Flüssigkeiten und von der Dichte dieser Dämpfe ab.

In jedem Gemisch zweier oder mehrerer gasförmiger Stoffe, seien es Dämpfe oder Gase, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht condensiren lassen, breiten sich die verschiedenartigen Molecüle durch Diffusion gleichmässig aus, und die Wirkungen ihrer Stösse auf die Gefässwand addiren sich, so dass der Gesammtdruck gleich ist der Summe der Partialdrucke der Bestandtheile, d. h. gleich der Summe der Drucke, welche jedes der gemischten Gase für sich allein in demselben Raume bei gleicher Temperatur ausüben würde (Dalton'sches Gesetz). Der Dampf einer Flüssigkeit, der sich mit irgend welchen anderen Gasen oder Dämpfen mischt, vermehrt daher den Gesammtdruck um seinen eigenen Partialdruck. Aber der Verdampfung einer Flüssigkeit in abgeschlossenem Raume stellt sich nicht der Gesammtdruck, sondern nur der Partialdruck ihres eigenen Dampfes entgegen. Denn die Verdampfung wird ja nur dadurch begrenzt, dass ein Theil der Dampfmolecüle wieder auf die Flüssigkeitsoberfläche stösst und dort aufgefangen wird. Die Gegenwart anderer gasförmiger Stoffe stört also die Verdampfung nicht. In einem gaserfüllten Raume entwickelt sich so lange Dampf, bis der Partialdruck dieses Dampfes ebenso gross ist als die Dampfspannung, welche sich über derselben Flüssigkeit bei gleicher Temperatur im leeren Raume herstellen würde. Gleiches gilt auch in dem Falle, dass sich zwei oder mehr Dämpfe gleichzeitig in demselben Raume entwickeln. Dabei ist nur zu beachten, dass die Dampfspannung sich verändern kann, wenn eine Flüssigkeit mit anderen Stoffen vermischt wird. Genauer gesagt, wird also der Partialdruck eines jeden Dampfes über einem Flüssigkeitsgemische gleich sein derjenigen Spannung, welche der Dampf über demselben Flüssigkeitsgemisch auch annehmen würde, wenn andere Dämpfe nicht zugegen wären.

Die Erscheinungen des Siedens zeigen sich nun, sobald die Spannung der sich entwickelnden Dämpfe, welche stets mit wachsender Temperatur steigt, gleich dem auf der Flüssigkeit lastenden Drucke geworden ist. Wenn mehrere Flüssigkeiten in einem Raume gemeinschaftlich erhitzt werden, so kommt dabei die gesammte Spannung des entstehenden

Dampfgemisches in Betracht, d. h. nach dem Vorangehenden die Summe der Spannungen der einzelnen Dämpfe. Wenn daher die Dampfspannungen der betreffenden Flüssigkeiten bei dem gemeinschaftlichen Sieden unverändert sind, so muss die Summe derselben zur Ueberwindung des äusseren Druckes ausreichen bei Temperaturen, bei welchen die Spannung keiner der einzelnen Flüssigkeiten hierzu schon genügt. Das gemeinschaftliche Sieden muss also bei niedrigerer Temperatur eintreten, als das Sieden einer jeden der Flüssigkeiten für sich allein.

Dieses Verhalten zeigt sich in der That, wenn zwei nicht mischbare Flüssigkeiten zusammen erhitzt werden. Benzol siedet für sich allein bei 80°, Wasser bei 100°. Erhitzt man aber Wasser, auf welchem Benzol schwimmt, oder leitet man Wasserdampf in Benzol, so beginnt das Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck bei 69°. Die Spannung des Wasserdampfes bei 69° beträgt nur 224 mm, aber die Spannung des Benzols etwa 536 mm, so dass die Summe beider hinreicht, den Atmosphärendruck zu überwinden. Ebenso siedet Kohlenstofftetrachlorid für sich allein bei 76°, mit Wasserdampf aber schon bei 65°, obgleich in diesem Falle der flüchtigere Chlorkohlenstoff specifisch schwerer ist als das Wasser, und sich unter dasselbe schichtet. Das Aethylbenzoat siedet für sich allein bei 213°; seine Spannung beträgt gegen 100° nur etwa 16 mm; dieser Betrag reicht aber aus, ein Gemenge von Aethylbenzoat mit Wasser um etwa einen Grad tiefer sieden zu lassen als reines Wasser.

Homogene Flüssigkeitsgemische verhalten sich im Allgemeinen in anderer Weise. Der Siedepunkt derselben ist nicht immer niedriger als der Siedepunkt des flüchtigeren, und häufig sogar höher als der Siedepunkt des weniger flüchtigen Bestandtheils. Die Dampfspannung der Bestandtheile muss daher in dem Gemische vermindert sein. Auch directe Messungen lehren, dass die gesammte Spannung der Dämpfe über einem homogenen Flüssigkeitsgemische stets kleiner ist, als die Summe der Dampfspannungen der einzelnen Bestandtheile, und dass die Verminderung abhängig ist von der Zusammensetzung des Gemisches. Bei 70° beträgt z. B. die Spannung des Wasserdampfes 234 mm, des Dampfes von Aethylalkohol 543 mm; die Summe beider also 777 mm. Bei derselben Temperatur aber fand sich über einem Gemische von

1 Thl. Wasser mit . . .	8	1	0,5 Thln. Alkohol
die Spannung gleich . .	526	464	376 mm
oder	69	59	54 Proc.

der Summe der unverminderten Spannungen der Bestandtheile.

Bei der Destillation unter gewöhnlichen Umständen wird das aus einer siedenden Flüssigkeit sich erhebende Dampfgemisch mit unveränderter Zusammensetzung wieder condensirt. Die Zusammensetzung des Destillates wird also durch dieselben Beziehungen geregelt wie die Zusammensetzung des Dampfgemisches; sie wird abhängig sein von der Spannung und der Dichte der gemischten Dämpfe. Um den Zusammenhang mit diesen Grössen aufzufinden, berechnen wir zunächst die Gewichtsmenge eines Dampfes (g), welche in einem Volum v des Dampfgemisches enthalten sein kann. Diese Menge ist

$$g = vs,$$

wenn s das Gewicht der Volumeinheit des Dampfes bei der herrschenden Temperatur unter dem Drucke seiner eigenen Spannung bedeutet. Bezeichnet ferner p die Spannung und T die (absolute) Temperatur des Dampfes, und s_0 das Gewicht der Volumeinheit desselben unter dem Normaldruck p_0 und der Normaltemperatur T_0, so ist nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze:

$$\frac{s}{s_0} = \frac{p\,T_0}{p_0\,T} \text{ oder } s = \frac{p\,T_0}{p^0\,T}\,s_0.$$

Weiter kann $s_0 = l_0\,d$ gesetzt werden, wenn d die auf Luft bezogene Dampfdichte (§. 151) und l_0 das Gewicht der Volumeinheit Luft unter den Normalbedingungen darstellt. Mit Benutzung dieser Ausdrücke verwandelt sich die obige Gleichung in:

$$g = v\,\frac{p\,T_0}{p_0\,T}\,l_0\,d.$$

Ganz dieselbe Betrachtung gilt für einen zweiten Dampf, da die Entwickelung desselben nach dem oben Gesagten durch die Gegenwart anderer gasförmiger Stoffe nicht gestört wird. Das Gewicht des zweiten Dampfes g_1 in demselben Volum v muss in derselben Weise von seiner Spannung p_1 bei der herrschenden Temperatur T und von seiner Dampfdichte d_1 bestimmt sein:

$$g_1 = v\,\frac{p_1\,T_0}{p_0\,T}\,l_0\,d_1.$$

Aus beiden Gleichungen ergiebt sich aber durch Division:

$$\frac{g}{g_1} = \frac{p\,d}{p_1\,d_1};$$

d. h. in dem Dampfgemenge, welches sich über einem Gemische zweier Flüssigkeiten erhebt (und welches für beide Dämpfe gesättigt ist), verhalten sich die Gewichtsmengen der beiden Bestandtheile wie die Producte aus den Dampfspannungen und den Dampfdichten derselben. — Für das Verhältniss der Dampfdichten $d : d_1$ kann nach §. 128 das Verhältniss der Moleculargewichte $M : M_1$ gesetzt werden. Man hat daher noch einfacher

$$\frac{g}{g_1} = \frac{p\,M}{p_1\,M_1} \text{ oder } \frac{m}{m_1} = \frac{p_1}{p},$$

wenn $m = g/M$ und $m_1 = g_1/M_1$ die Mengen der Bestandtheile in Moleculargewichten angeben. Das Verhältniss der Bestandtheile des Dampfgemisches, welches beim Verdampfen eines Gemisches zweier Flüssigkeiten entsteht, ist, in Moleculargewichten ausgedrückt, gleich dem Verhältnisse der Spannungen der Dämpfe über dem Flüssigkeitsgemische.

In demselben Verhältnisse sollten sich die Bestandtheile in dem Destillate finden, welches durch Condensation des Dampfgemisches entsteht. Dabei ist nun aber wieder zu beachten, dass die Spannung eines Dampfes über einem Flüssigkeitsgemische nicht nothwendig gleich sein muss der Dampfspannung der betreffenden Flüssigkeit für sich allein. Wo Letzteres dennoch der Fall ist, muss nach obiger Gleichung die Zusammensetzung

des Destillates unabhängig sein von der Zusammensetzung des ursprünglichen Flüssigkeitsgemisches. Diese Voraussetzung trifft aber, wie wir gesehen haben, nur bei dem gemeinschaftlichen Sieden nicht mischbarer Flüssigkeiten zu und in diesem Falle allein kann man erwarten, die aufgestellte Beziehung ungetrübt bestätigt zu finden.

In der That, wenn es sich um nicht mischbare Flüssigkeiten handelt, welche auch in dem Destillate sich wieder von selbst scheiden, kann das Mengenverhältniss der Bestandtheile des überdestillirenden Gemisches leicht ermittelt werden und dabei ergiebt sich, dass ein Gemenge von constanter Zusammensetzung bei constant bleibender Temperatur überdestillirt, bis der eine oder der andere Bestandtheil allein zurückbleibt, und dass die Zusammensetzung des Destillates durch die Dampfspannungen und durch die Moleculargewichte bestimmt wird, der oben entwickelten Beziehung entsprechend. Die Resultate einiger derartiger Beobachtungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Man findet neben dem Namen die Formel und das Moleculargewicht der untersuchten Flüssigkeiten; ferner den Siedepunkt derselben für sich allein und mit Wasserdampf, und endlich in den beiden letzten Spalten das Mengenverhältniss der betreffenden Flüssigkeit zu dem Wasser in dem Destillate $m : m_1$, ausgedrückt in Moleculargewichten, und das Verhältniss der Dampfspannungen der Flüssigkeiten zu der Spannung des Wasserdampfes bei der betreffenden Siedetemperatur $p : p_1$. Man sieht, dass stets nahezu $m : m_1 = p : p_1$ ist, wie es die dargelegte Beziehung verlangt.

Substanz	Molecular-		Siedepunkt		$m : m_1$	$p : p_1$
	Formel	Gewicht	allein	mit Wasser		
Schwefelkohlenstoff . .	CS_2	76	47°	43°	13	11
Chlorkohlenstoff . . .	CCl_4	154	76°	66°	2,8	2,8
Benzol	C_6H_6	78	80°	69°	2,44	2,38
Toluol	C_7H_8	92	109°	83°	0,79	0,79
Aethylbenzoat	$C_9H_{10}O_2$	150	213°	99°	0,02	0,02

Die experimentelle Bestätigung der theoretischen Beziehung zwischen der Dampfspannung, dem Moleculargewichte und der Zusammensetzung des Destillats zweier gemeinschaftlich erhitzter, nicht mischbarer Flüssigkeiten hat zu einer wichtigen Anwendung geführt. Man kann nach jener Beziehung aus der Zusammensetzung des Destillats das Moleculargewicht eines Bestandtheils berechnen, wenn das Moleculargewicht und die Dampfspannung des anderen Bestandtheils bekannt sind. Das Sieden des Gemenges beginnt, wenn die Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile $p + p_1$ gleich dem Gesammtdrucke oder dem Barometerstande P ist. Daraus folgt die unbekannte Spannung des einen Bestandtheils $p = P - p_1$, und die oben entwickelte Gleichung wird:

$$\frac{g}{g_1} = \frac{(P - p_1) M}{p_1 M_1} \quad \text{oder} \quad M = M_1 \frac{g}{g_1} \cdot \frac{p_1}{P - p_1}.$$

Sei nun die eine Flüssigkeit Wasser, dessen Moleculargewicht = 18, und dessen Dampfspannungen für alle Temperaturen bis über 200° bekannt sind, so hat man nur das Verhältniss $g : g_1$ zu bestimmen, in welchem der Dampf irgend eines anderen Stoffes, der mit Wasser nicht mischbar ist, mit Wasserdämpfen destillirt, um das Moleculargewicht desselben M berechnen zu können. Wird z. B. Wasserdampf durch Naphtalin geleitet, so geht unter dem Drucke von 733 mm bei 98,2° ein Gemisch über, welches auf 100 Thle. Wasser 18,02 Thle. Naphtalin enthält. Die Spannung des Wasserdampfes bei 98,2° findet man nach den Tabellen in der physikalischen Abtheilung = 712,4 mm. Daher sollte das Moleculargewicht des Naphtalins gleich sein:

$$M = 18 \cdot \frac{18{,}02}{100} \cdot \frac{712{,}4}{733-712{,}4} = 113.$$

Diese Zahl stimmt hinlänglich mit dem Formelgewichte $C_{10}H_8 = 128$ überein, um dieses als genaues Moleculargewicht zu kennzeichnen (§. 140). Das Naphtalin siedet für sich allein erst bei 218° und seine Dampfspannung bei 98° beträgt nur circa 16 mm. Man sieht daher, dass die angedeutete Methode gestattet, das Moleculargewicht oder die Dampfdichte hochsiedender Substanzen mit hinlänglicher Genauigkeit bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen, bei welchen die Gefahr einer Zersetzung vermieden ist, bei welchen aber die geringe Dampfspannung die Anwendung der gewöhnlichen Methoden erschweren würde.

Die Zusammensetzung des Destillates eines homogenen Flüssigkeitsgemisches muss im Princip durch dieselbe Beziehung geregelt sein, welche sich bei dem gemeinschaftlichen Sieden nicht mischbarer Flüssigkeiten bestätigt hat. Aber die Erscheinungen werden dadurch complicirt, dass dabei die Spannung der Dämpfe über dem Flüssigkeitsgemische selbst in Betracht kommt, welche von der Dampfspannung der getrennten Flüssigkeiten verschieden und mit der Zusammensetzung des Gemisches wechselnd sein kann. Darum findet man die vorbeschriebenen Erscheinungen hier nur unvollkommen wieder. Es ändert sich im Allgemeinen bei der Destillation eines homogenen Flüssigkeitsgemisches, zugleich mit der Zusammensetzung des Rückstandes, continuirlich die Zusammensetzung des Destillats und der Siedepunkt. Dies ist eben eine Folge davon, dass die Spannung der einzelnen Dämpfe von der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches abhängig ist. Man kann nun constatiren, wie schon oben bemerkt wurde, dass durch Vermischen zweier Flüssigkeiten die Summe ihrer Dampfspannungen stets eine Verminderung erfährt. Aber wie viel sich die Spannung jedes einzelnen Bestandtheils vermindert, kann nicht erkannt werden, wenn alle Bestandtheile flüchtig sind und ihre Dämpfe sich vermengen. Daher lässt sich die vorher entwickelte Beziehung zwischen den Dampfspannungen und der Zusammensetzung des Destillates für homogene Gemische nicht genauer prüfen. Man erkennt jedoch an geeigneten Beispielen, dass das Verhältniss der Bestandtheile in dem Destillate nicht allein von der Flüchtigkeit, sondern auch von dem Moleculargewicht bestimmt wird, wie es jene Beziehung verlangt. Das Destillat kann verhältnissmässig mehr von dem weniger flüchtigen Bestandtheile enthalten, trotzdem in der ursprünglichen Mischung der leichter flüchtige Bestandtheil überwiegt, wenn nur der

letztere zugleich kleineres Moleculargewicht besitzt. Methylalkohol mit dem Moleculargewicht 32 siedet bei 66°, Jodäthyl mit dem Moleculargewicht 156 bei 72°. Aus einer Mischung beider destillirt verhältnissmässig mehr von dem letzteren wegen des grösseren Moleculargewichts, trotz der geringeren Flüchtigkeit. Bei einem Versuche enthielt die ursprüngliche Mischung 48,5 Proc., das erste Drittheil des Destillats aber 59,2 Proc. Jodäthyl.

Die Erscheinungen bei der Destillation eines homogenen Flüssigkeitsgemisches lassen sich, auch ohne die Kenntniss der Dampfspannungen der einzelnen Bestandtheile, von anderen Gesichtspunkten aus theoretisch noch weiter verfolgen. Man beobachtet, dass während der Destillation der Siedepunkt eines solchen Gemisches niemals sinkt; derselbe steigt continuirlich oder bleibt unter Umständen für einige Zeit constant. Die Zusammensetzung des Destillationsrückstandes ändert sich ohne Ausnahme in dem Sinne, dass die Flüchtigkeit desselben geringer wird. Es wäre in der That auch schwer verständlich, wie etwas Anderes eintreten sollte; man darf daher voraussetzen, dass der Siedepunkt eines Flüssigkeitsgemisches während der Destillation niemals niedriger werden könne. Daraus ergeben sich aber gewisse Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Destillates und der gesammten Dampfspannung. Man kann, je nach der Verminderung, welche die Dampfspannung durch die Vermischung der Flüssigkeiten erfahren hat, drei Fälle unterscheiden. Der Siedepunkt des Gemisches kann erstens bei gewissen Verhältnissen der Bestandtheile niedriger sein als der Siedepunkt eines jeden Bestandtheils; zweitens kann der Siedepunkt des Gemisches bei jedem Mischungsverhältnisse zwischen den Siedepunkten der beiden Bestandtheile liegen; drittens endlich kann derselbe bei gewissen Mischungsverhältnissen höher sein als der Siedepunkt des am höchsten siedenden Bestandtheils. In jedem dieser Fälle müssen die Erscheinungen bei der Destillation des Gemisches verschieden sein.

Wenn erstens die Dampfspannung eines Flüssigkeitsgemisches bei gewissen Mischungsverhältnissen grösser ist als die Dampfspannung eines jeden der Bestandtheile, und also der Siedepunkt niedriger als selbst der Siedepunkt des flüchtigsten Bestandtheils, so wird bei einem bestimmten Verhältnisse der Bestandtheile ein Maximum der Dampfspannung, d. h. ein Minimum des Siedepunktes erreicht werden. Denn bei überwiegendem Gehalte der Mischung an einem Bestandtheile nähert sich der Siedepunkt derselben dem Siedepunkte dieses Bestandtheils, und da der Siedepunkt gewisser Mischungen niedriger sein soll als die Siedepunkte beider Bestandtheile, so wird es eine Mischung geben müssen, deren Siedepunkt erniedrigt wird, sowohl wenn die Menge des einen als auch wenn die Menge des anderen Bestandtheils darin vermehrt wird, d. h. ein Gemisch, dessen Dampfspannung am grössten oder dessen Siedepunkt am niedrigsten von allen ist. Durch die Destillation muss sich aber der Voraussetzung gemäss die Zusammensetzung eines jeden Flüssigkeitsgemisches in dem Sinne ändern, dass die Flüchtigkeit desselben geringer wird, d. h. sie muss sich stets von dem Verhältnisse grösster Spannung entfernen, da sonst der Siedepunkt niedriger würde. Es muss sich folglich die Zusammensetzung des Destillats dem Verhältnisse grösster Spannung nähern, und in dem Rückstande muss sich der eine oder der

andere Bestandtheil anhäufen, je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung, ähnlich wie bei der Destillation nicht mischbarer Flüssigkeiten. Das Gemisch von grösster Dampfspannung selbst wird mit unveränderter Zusammensetzung überdestilliren; seine Bestandtheile können durch Destillation nicht getrennt werden. — Solche Erscheinungen beobachtet man z. B. an Mischungen von Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff. Alkohol siedet bei 78°, Schwefelkohlenstoff bei 46°, eine Mischung von 9,1 Proc. Alkohol und 90,9 Proc. Schwefelkohlenstoff aber schon bei 43°. Diese Mischung mit niedrigstem Siedepunkt destillirt unverändert, und wenn die ursprüngliche Mischung mehr oder weniger Alkohol enthielt, so nähert sich stets die Zusammensetzung des Haupttheils des Destillates demselben Verhältnisse, während der überschüssige Bestandtheil in dem Rückstande sich anhäuft. Eine Mischung mit nur 8 Proc. Alkohol enthielt in dem Rückstande 99 Proc. Schwefelkohlenstoff, eine Mischung mit 11,4 Proc. Alkohol nur noch 45 Proc. Schwefelkohlenstoff. Bei unverminderter Spannung der Bestandtheile sollte das Destillat nach der oben entwickelten Beziehung 11,5 Proc. Alkohol enthalten. In Wahrheit muss also das Verhältniss der Spannungen in der Mischung etwas verändert sein, da man in der constant siedenden Mischung weniger Alkohol findet. — An Gemischen von Wasser mit Propylalkohol oder mit Buttersäure haben directe Messungen gleichfalls ein Maximum der Spannung bei gewisser Zusammensetzung erkennen lassen. Dem entspricht das Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Den niedrigsten Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke besitzt ein Gemisch von 77 Thln. Propylalkohol mit 23 Thln. Wasser; dieses Gemisch destillirt mit unveränderter Zusammensetzung bei 85°, während der Propylalkohol allein bei 97° siedet. Beim Destilliren einer Mischung von Wasser mit 17 Proc. Buttersäure fanden sich in dem Destillate anfänglich 20, später 14 Proc. Säure; der Siedepunkt stieg gleichzeitig von 99,8° auf 100°, und bei letzterer Temperatur bestand der Rückstand aus reinem Wasser. Bei der Destillation eines Gemisches mit circa 40 Proc. Buttersäure dagegen stieg der Siedepunkt von 99,6° auf 163° (dem Siedepunkte der Buttersäure), und der Rückstand enthielt alsdann kein Wasser mehr, sondern nur noch Buttersäure.

Die Dampfspannung über einem Flüssigkeitsgemische kann zweitens bei jeder Zusammensetzung kleiner bleiben, als die Spannung des flüchtigeren, aber grösser als die Spannung des weniger flüchtigen Bestandtheils. In diesem Falle kann sich immer nur der höher siedende Bestandtheil in dem Rückstande anhäufen, während der Siedepunkt steigt, und das Destillat muss verhältnissmässig mehr von dem flüchtigeren Bestandtheile enthalten. Durch wiederholte Destillation lässt sich ein solches Gemisch mehr und mehr in seine Bestandtheile zerlegen; es existirt nicht, wie in den beiden anderen zu betrachtenden Fällen, ein Mischungsverhältniss, welches durch fractionirte Destillation nicht verändert würde. Nach den Beobachtungen über die Dampfspannungen wäre solches Verhalten z. B. bei Mischungen von Wasser mit Methyl- oder Aethylalkohol, mit Essigsäure oder mit Propionsäure zu erwarten.

Endlich drittens kann die Dampfspannung eines Gemisches bei gewissen Verhältnissen kleiner werden, als die Spannung des schwerer flüchtigen Bestandtheils. Alsdann existirt bei einer bestimmten Zu-

sammensetzung ein **Maximum des Siedepunktes** oder ein Minimum der Dampfspannung, und die Zusammensetzung des siedenden Gemisches muss sich nach der Voraussetzung stets in dem Sinne ändern, dass sie sich jenem Verhältnisse kleinster Spannung nähert. Der eine oder der andere Bestandtheil muss vorwiegend abdestilliren, bis schliesslich im Rückstande diejenige Mischung bleibt, welche den höchsten Siedepunkt besitzt; diese Mischung muss unverändert überdestilliren, weil der Siedepunkt während der Destillation nicht sinken kann. — Diese Erscheinungen findet man z. B. an Mischungen von Wasser mit Ameisensäure oder mit Salpetersäure. Wasser und Ameisensäure sieden beide bei 100°, aber alle Mischungen derselben sieden höher, am höchsten eine Mischung mit 77,5 Proc. Ameisensäure, nämlich bei 107,1°. Dieser Zusammensetzung und diesem Maximalsiedepunkte nähert sich durch Destillation jede andere Mischung, wie sie auch anfänglich zusammengesetzt war. Jenes Gemisch selbst aber destillirt unter Atmosphärendruck unverändert. — Wässerige Salpetersäure siedet ohne Aenderung der Zusammensetzung bei 120,5° unter Atmosphärendruck, wenn dieselbe 32 Proc. Wasser enthält, während bei jedem anderen Mischungsverhältnisse der Siedepunkt niedriger und das Destillat von dem Rückstande verschieden ist. — Auch eine Chlorwasserstofflösung kann unverändert destilliren, wie schon früher zu erwähnen war, wenn dieselbe 79,8 Proc. Wasser enthält. Dieses Verhältniss entspricht wieder einem Maximum des Siedepunktes. Der Chlorwasserstoff siedet für sich allein unter — 20°, das Wasser bei 100°, jene Mischung aber bei 110°.

Unter verändertem Drucke sieden alle Gemische zweier Flüssigkeiten bei anderen Temperaturen; zugleich aber verschiebt sich das Maximum des Siedepunktes und ein Gemisch von anderer Zusammensetzung erlangt die Eigenschaft unverändert zu destilliren. Unter einem Drucke von 1220 mm destillirt Salpetersäure mit 31,4 Proc. Wasser, unter einem Drucke von nur 70 mm mit 32,3 Proc. Wasser, ohne Aenderung der Zusammensetzung, und entsprechenden Einfluss des Druckes beobachtet man an den Mischungen von Ameisensäure oder Chlorwasserstoffsäure mit Wasser (§. 55). Daraus folgt, dass die bei constanter Temperatur unverändert siedenden Flüssigkeitsgemische keine chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen sind. Die Existenz aller solcher Flüssigkeitsgemische wird aber nach den dargelegten Betrachtungen stets befriedigend erklärt dadurch, dass diesen Gemischen ein Maximum des Siedepunktes entspricht.

514. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit wird stets **erhöht**, wenn **nichtflüchtige** Stoffe in derselben aufgelöst werden. Da nach dem Vorangehenden auch homogene Gemische zweier flüchtigen Flüssigkeiten höher sieden, als man nach der Dampfspannung ihrer Bestandtheile erwarten sollte, so hat man es mit einer ganz allgemeinen Erscheinung zu thun. Man muss daraus schliessen, dass die Cohäsion zwischen **ungleichartigen** Molecülen, welche in einer homogenen flüssigen Mischung enthalten sind, **grösser** ist als zwischen den gleichartigen Molecülen der flüchtigen Bestandtheile der Mischung.

Der **Siedepunkt wässeriger Salzlösungen** ist von der Natur der gelösten Salze und von deren Menge abhängig. Man hat z. B. gefunden, dass der Siedepunkt sich um

	5°	10°	15°	20°	30°	40°	70° erhöht,
wenn	29,4	44,0	58,6	73,6	104,6	136,3	264,5 Thle. Chlorcalcium
„	50,4	85,0	117,5	148,1	209,5	274,7 Thle. Calciumnitrat	
„	47,7	98,8	153,7	212,6 Thle. Natriumnitrat			
„	78,3	185,9	310,2 Thle. Kaliumnitrat				
„	30,5	59,9 Thle. Chlorammonium					
„	27,7 Thle. Chlornatrium						

in 100 Thln. Wasser gelöst werden. — Der Wasserdampf, welcher sich aus einer siedenden Salzlösung erhebt, behält die hohe Temperatur der Flüssigkeit nur dann bei, wenn er mit besonderer Vorsicht gegen Abkühlung geschützt wird. Im anderen Falle condensirt sich Wasser an den Gefässwänden, und die Temperatur des Dampfraumes sinkt bis auf den Siedepunkt des reinen Wassers. Wenn dagegen Wasserdampf von 100° in eine Salzlösung geleitet wird, so steigt die Temperatur der Lösung bis auf ihren höheren Siedepunkt, indem der Dampf condensirt und die latente Wärme desselben zur Erhitzung verwerthet wird.

Eine einfache gesetzmässige Abhängigkeit des Siedepunkts von der Zusammensetzung der Salzlösungen ist nicht bekannt. Wohl aber scheint die Dampfspannung in einfacher Beziehung zu der Concentration der Lösungen zu stehen. An verschiedenen Salzlösungen zeigt sich die Dampfspannung bei gleicher Temperatur proportional dem Salzgehalte der Lösung erniedrigt. Bei 49,8° z. B. beträgt die Dampfspannung einer Chlornatriumlösung, die in 100 Thln. Wasser

	5	10	15	20 Thle. Chlornatrium enthält,
gleich	88,25	85,28	82,11	79,73 mm.

Die Spannung des reinen Wassers beträgt bei derselben Temperatur 91,09 mm; durch die gelösten Salzmengen ist dieselbe demnach erniedrigt um

resp. 2,84 5,81 8,98 11,36 mm.

Man sieht, dass diese Differenzen annähernd in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie die gelösten Salzmengen (5 : 10 : 15 : 20 oder 1 : 2 : 3 : 4). Dieselbe Beziehung findet sich bei anderen Temperaturen wieder. Bei 91,2° z. B. wird die Dampfspannung durch

	5	10	20 Thle. Chlornatrium
um	15,84	32,87	66,70 mm

herabgedrückt.

Die Proportionalität zeigt sich auch bei manchen anderen Salzlösungen in gleicher Weise. An einer Natriumsulfatlösung, die in 100 Thln. Wasser

5 10 15 20 25 Thle. Salz

enthält, beträgt die Verminderung der Spannung

3,35 7,30 10,86 13,92 17,16 mm.

Diese Beträge verhalten sich wie 0,97 : 2.12 : 3,09 : 4,03 : 5, d. h. angenähert wie die Salzgehalte (1 : 2 : 3 : 4 : 5). In anderen Fällen jedoch findet die Proportionalität nicht statt, wenn man den Gehalt der Lösungen

an wasserfreiem Salze in Rechnung zieht. Dagegen besteht die Regelmässigkeit wieder, wenn man Hydrate in der Lösung annimmt. Bei einer Chlorcalciumlösung, die in 100 Thln. Wasser

7,5 15 30 Thle. wasserfreies Salz

enthält, beträgt die Spannkraftsverminderung

5,28 11,25 28,70 mm.

Das Verhältniss dieser Zahlen ist 1 : 2,13 : 5,43, während die Salzgehalte sich wie 1 : 2 : 4 verhalten; Proportionalität ist nicht mehr erkennbar. Berechnet man jedoch, wie viel die betrachteten Lösungen von dem krystallisirten Hydrate $CaCl_2 + 6 H_2O$ enthalten würden, so findet man auf 100 Thle. Wasser

15,8 34,4 83,5 Thle. wasserhaltiges Salz.

Diese Zahlen verhalten sich wie 1 : 2,18 : 5,29, d. i. jetzt annähernd wie die Erniedrigungen der Spannung.

Die Erniedrigung der Dampfspannung ist proportional dem Gehalte an wasserfreiem Salze gefunden worden bei den Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumphosphat, Nickelsulfat, Kupfersulfat und Calciumnitrat. Dem Gehalte an den krystallisirbaren Hydraten zeigte sich die Spannkraftserniedrigung proportional bei den Lösungen von Chlorcalcium und von Kaliumhydroxyd ($KOH + 2 H_2O$). Man hat daraus geschlossen, dass nur die letzteren Verbindungen als Hydrate gelöst seien, alle zuerst genannten Salze dagegen wasserfrei. Doch bleibt die Zulässigkeit dieses Schlusses zweifelhaft, da einige der ersteren Salze sich mit Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu krystallisirbaren Hydraten verbinden können (Natriumsulfat, Kupfersulfat etc., vergl. §. 519).

515. Das Schmelzen ist, wie das Verdampfen, eine Wirkung der Wärme. Stets wird Wärme verbraucht, wenn ein fester Körper durch Erhitzen in den flüssigen Zustand übergeht. Es muss innere Arbeit geleistet werden, um die Molecüle aus den Gleichgewichtslagen zu entfernen, in welchen dieselben trotz der Wärmebewegungen im festen Zustande verharren. Die Wärmebewegung im festen Zustande muss eine periodische, schwingende sein; über die Art der Schwingungen, wie über den Mechanismus des Uebergangs vom festen in den flüssigen Zustand konnten bisher keine bestimmteren Vorstellungen gewonnen werden. Auf complicirtere Vorgänge deutet die Thatsache hin, dass das Schmelzen bald von Ausdehnung (bei Stearin, Schwefel), bald von Contraction (bei Wasser, Wismuth und wahrscheinlich noch anderen Metallen) begleitet ist. Der feste Zustand scheint von dem flüssigen schärfer unterschieden zu sein als der gasförmige Zustand. Man kann bezüglich des Ueberganges nicht mehr aussagen, als dass im Allgemeinen die Molecüle fester Körper, von einer bestimmten Temperatur an, wenn die Lebhaftigkeit der Wärmebewegung gross genug geworden ist, nicht mehr an bestimmte Gleichgewichtslagen gebunden bleiben, sondern sich wie Flüssigkeitsmolecüle gegen einander bewegen können. Die Temperatur, bei welcher dies möglich wird, ist der Schmelzpunkt.

Allmälige Erhöhung der Temperatur bewirkt in der Regel zuerst Schmelzen und danach Verdampfen. Doch können feste Körper auch un-

mittelbar in den Gaszustand übergehen (Sublimation). Der Schmelzpunkt ändert sich nur in sehr engen Grenzen mit wechselndem Drucke (vergl. in der phys. Abthg.); da nun der Siedepunkt ganz wesentlich von dem äusseren Drucke abhängt, so kann man viele feste Körper nach Belieben vor dem Verdampfen schmelzen oder direct in den Gaszustand übergehen lassen, durch passende Abänderung des Druckes. Bei dem Schmelzpunkte des Eises, bei 0°, beträgt die Dampfspannung des Wassers 4,6 mm. Unter grösserem Drucke als 4,6 mm schmilzt daher das Eis bei 0° und das flüssige Wasser siedet bei höherer Temperatur; unter kleinerem Drucke als 4,6 mm verdampft dagegen das feste Eis, ohne vorher zu schmelzen. — An freier Luft unter dem Drucke einer Atmosphäre schmilzt Jod bei 114° und beginnt als Flüssigkeit über 200° zu sieden; im luftleeren Raume aber sublimirt das Jod, ohne flüssig zu werden. — Umgekehrtes beobachtet man bei dem Arsen; dasselbe verdampft unter gewöhnlichem Drucke bei 45°, ohne zu schmelzen. Unter gewissem stärkerem Drucke aber kann das Arsen vor dem Verdampfen bei Rothgluth geschmolzen werden. — Die Dampfspannung des Perchloräthans (C_2Cl_6) erreicht 760 mm bei einer Temperatur, die nur ganz wenig unter dem Schmelzpunkte (186°) liegt. Das Chloräthan schmilzt daher unter wenig vermindertem Drucke vor dem Sieden, während dasselbe unter vollem Atmosphärendrucke ohne zu schmelzen sublimirt. — Man darf annehmen, dass alle festen Körper, die bei zugänglichen Temperaturen in den Gaszustand übergehen können, unter geeigneten Umständen sich auch schmelzen lassen. Mit der Flüchtigkeit vermindert sich im Allgemeinen auch die Schmelzbarkeit, und die Stoffe, welche in sehr hohen Temperaturen nicht flüchtig sind, können auch nicht geschmolzen werden.

Wenn ein geschmolzener Körper abgekühlt wird, so beginnt er im Allgemeinen zu erstarren, sobald der Schmelzpunkt überschritten ist, wobei die latente Schmelzwärme wieder frei wird. In manchen Fällen gelingt es allerdings, den flüssigen Zustand unter dem Schmelzpunkte zu erhalten, durch langsame vorsichtige Abkühlung. Flüssiges Wasser konnte z. B. bis auf — 12° abgekühlt werden, geschmolzener Schwefel bis auf etwa 30°, obwohl dessen Schmelzpunkt bei 110° liegt. Dieser Zustand der sogenannten Ueberschmelzung wird aufgehoben durch mechanische Erschütterungen, durch Berührung mit eckigen festen Körpern oder am sichersten mit einem Stück der überschmolzenen Substanz im festen Zustande. Das Erstarren beginnt alsdann plötzlich und schreitet so lange fort, bis die Mischung des festen und flüssigen Stoffes durch die frei werdende Schmelzwärme auf die Schmelztemperatur erwärmt ist. Die Angaben eines Thermometers in einer solchen erstarrenden Mischung bestimmen am sichersten den Schmelzpunkt, wenn nur für gehörige Ausgleichung der Temperatur zwischen den flüssigen und festen Theilen gesorgt ist.

Durch hinlängliche Abkühlung werden viele Substanzen fest, die bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig sind. Je mehr man die Temperatur herabzudrücken gelernt hat, desto mehr Flüssigkeiten konnten zum Erstarren gebracht werden. Bei — 130°, welche Temperatur durch Verdunsten des condensirten Aethylens im Vacuum erzeugt werden kann, verwandelte sich sogar der Aethylalkohol, der bis dahin nur als Flüssigkeit bekannt war, in einen festen Körper. Man darf daraus schliessen,

dass bei genügend niedriger Temperatur alle Flüssigkeiten erstarren werden.

516. Der Schmelzpunkt hängt wie der Siedepunkt von der chemischen Zusammensetzung ab. Die Beziehung der Schmelzbarkeit der Elemente zu der Stellung in den Atomgewichtsperioden ist bereits in §. 218 besprochen worden. Einiges über die Beziehungen des Schmelzpunktes zur Zusammensetzung und Constitution organischer Verbindungen soll hier angeführt werden.

Der Schmelzpunkt organischer Verbindungen steigt im Allgemeinen mit wachsendem Moleculargewicht, aber nicht mit derselben Stetigkeit, die man an den Siedepunkten beobachtet hat. In der Reihe der homologen Fettsäuren zeigt sich z. B. die merkwürdige Erscheinung, dass die Säuren mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül stets niedriger schmelzen, als die Säuren mit nächst kleinerem Moleculargewicht. Einigermaassen regelmässige Zunahme des Schmelzpunktes findet man nur, wenn man die Säuren unter einander vergleicht, deren Molecularformeln um je zwei CH_2 sich unterscheiden.

Schmelzpunkte der homologen Fettsäuren.

$C_2H_4O_2$ . . .	17°	$C_3H_6O_2$ . . .	bleibt flüssig
$C_4H_8O_2$ . . .	0°	$C_5H_{10}O_2$ . . .	„ „
$C_6H_{12}O_2$ . . .	— 2°	$C_7H_{14}O_2$ . . .	— 10,5°
$C_8H_{16}O_2$ . . .	16°	$C_9H_{18}O_2$ . . .	12°
$C_{10}H_{20}O_2$ . . .	30°	$C_{11}H_{22}O_2$ . . .	28,5°
$C_{12}H_{24}O_2$ . . .	43,5°	$C_{13}H_{26}O_2$ . . .	40,5°
$C_{14}H_{28}O_2$ . . .	53,8°	$C_{15}H_{30}O_2$ . . .	51°
$C_{16}H_{32}O_2$ . . .	62°	$C_{16}H_{32}O_2$ . . .	59,9°

Isomere Verbindungen haben in der Regel ungleiche Schmelzpunkte. Der Unterschied kann sehr bedeutend sein, bedeutender oft als zwischen den Siedepunkten. Das Anthracen ($C_{14}H_{10}$) schmilzt z. B. bei 213°, das isomere Phenanthren schon bei 100°. Unter den isomeren Biderivaten des Benzols haben die Para-Verbindungen stets den höchsten Schmelzpunkt, während von den übrigen gewöhnlich die Meta-Verbindungen, zuweilen jedoch auch die Ortho-Verbindungen bei höherer Temperatur schmelzen, z. B.:

	Ortho-	Meta-	Para-
Nitrobenzoësäure	145°	141°	240°
Chlorbenzoësäure	137°	152°	236°
Nitrophenol	45°	96°	115°
Bromphenol	flüssig	32°	63°
Chlorphenol	7°	flüssig	37°

Unter den isomeren (Valerian-) Säuren $C_6H_{12}O_2$ ist nur die Trimethylessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur fest; dieselbe schmilzt bei 35°. Die Constitution dieser Säure bedingt demnach höheren Schmelzpunkt, aber niedrigeren Siedepunkt, im Vergleich zu den isomeren Säuren (vergl. §. 512). — Allgemeinere Gesetzmässigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte sind bis jetzt nicht aufgefunden worden.

517. Der Schmelzpunkt von Gemischen fester Körper, die sich in geschmolzenem Zustande mischen können, liegt immer tiefer als der Schmelzpunkt des schwerer schmelzbaren, und häufig tiefer als der Schmelzpunkt des leichter schmelzbaren Bestandtheils. — Es schmilzt z. B. Blei bei 330°, Wismuth bei 265°, Zinn bei 230°; aber Mischungen von

6 Thln. Blei und	1 Thl. Zinn	. . . .	bei 270°
1 „ „ „	1 „ „	. . . .	„ 189°
1 „ „ „	1,5 „ „	. . . .	„ 169°
1 „ „ „	6 „ „	. . . .	„ 194°
1 „ „ „	1 „ „	und 2 Thln. Wismuth	„ 94°

Die Schmelzpunkte einiger Mischungen von Kalium- und Natriumnitrat ergaben sich wie folgt:

Kaliumnitrat . . .	100	90	70	50	30	10	—	Thle.
Natriumnitrat . .	—	10	30	50	70	90	100	„
Schmelzpunkte . .	339°	311°	250°	229°	262°	298°	313°	

In ähnlicher Weise ändert sich der Schmelzpunkt der Stearinsäure und Palmitinsäure durch Vermischen beider:

Stearinsäure . . .	100	90	70	50	30	10	—	Thle.
Palmitinsäure . .	—	10	30	50	70	90	100	„
Schmelzpunkte . .	69,2°	67,2°	62,9°	56,6°	55,1°	60,1°	62°	

Man findet in allen solchen Beispielen den Schmelzpunkt der Mischungen niedriger als den Schmelzpunkt des leichter flüssigen Bestandtheils, mit Ausnahme derjenigen Gemische, welche am reichsten an dem schwerer schmelzbaren Bestandtheil sind. Ganz reine Essigsäure schmilzt und erstarrt bei 16,7°, wenn Ueberschmelzung vermieden ist; durch sehr geringe Beimengung von Wasser wird aber die Temperatur, bei welcher das Erstarren beginnt, merklich herabgedrückt, und durch grössere Wassermengen bis unter den Gefrierpunkt des Wassers. 100 Thle. Essigsäure gemischt

mit	0,5	1	2	4	8	12	24	Thln. Wasser.
erstarren bei	15,65°	14,8°	13,25°	10,5°	6,25°	2,7°	— 7,4°	

Von dem Schmelzpunkte oder Erstarrungspunkte eines Gemisches kann man indessen nicht in dem Sinne reden wie bei reinen Substanzen. Das Schmelzen wie das Erstarren der Mischungen dehnt sich stets über ein gewisses Temperaturintervall aus, indem bei zunehmender Temperatur zunächst ein Theil der Mischung mit niedrigstem Schmelzpunkt sich verflüssigt; in der Flüssigkeit löst sich alsdann bei weiterer Steigerung der Temperatur der Rest der Mischung allmälig auf. Beim Abkühlen erstarren umgekehrt zuerst schwerer schmelzbare Bestandtheile, während der Rest der Mischung bis zu noch tieferen Temperaturen flüssig bleibt. Was zuerst schmilzt oder zuletzt fest wird, ist immer ein Gemisch, dessen Erstarrungspunkt tiefer liegt als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandtheils. Was beim Abkühlen einer flüssigen Mischung zuerst sich ausscheidet oder beim Erwärmen der festen Mischung zuletzt fest bleibt, ist in der Regel einer der Bestandtheile in *reinem* Zustande, oder eine Verbindung der Bestandtheile nach festen *Verhältnissen*. Die Temperatur, bei welcher die Ausscheidung fester Theile

aus einer Mischung beginnt, ist daher nicht eigentlich der Erstarrungspunkt der Mischung, sondern derjenige des ausgeschiedenen Bestandtheils in Berührung mit der Mischung. Aus den oben angeführten Mischungen von Wasser mit Essigsäure scheidet sich reine krystallisirte Säure ab, sobald überhaupt das Erstarren beginnen kann. Die genannten Temperaturen geben demnach den Erstarrungspunkt der Essigsäure bei Gegenwart kleiner Wassermengen. Durch die Ausscheidung von reiner Essigsäure wird der Wassergehalt der übrigen Flüssigkeit grösser und der Erstarrungspunkt der Säure niedriger. Aber bei weiterer Abkühlung krystallisiren immer neue Mengen aus, bis schliesslich weit unter 0° das Wasser zugleich mit dem Rest der Essigsäure erstarrt (vergl. §. 518).

Die Thatsache, dass Gemische flüssiger oder geschmolzener Substanzen bei niedrigeren Temperaturen flüssig bleiben als ihre Bestandtheile für sich, und dass das Schmelzen oder Erstarren von Gemischen nicht bei einer constant bleibenden Temperatur erfolgt, macht den Schmelzpunkt zu einem der wichtigsten Kennzeichen der Reinheit chemischer Verbindungen. Sehr geringe Beimengungen reichen zuweilen hin, um den Erstarrungspunkt merklich zu erniedrigen. Der Erstarrungspunkt der Essigsäure wird z. B. nach den angeführten Zahlen durch Beimengung von 0,5 Proc. Wasser schon um mehr als einen Grad erniedrigt. Die Scheidung der Bestandtheile einer Mischung durch theilweises Erstarren oder Schmelzen gestattet überdies, die reinen Bestandtheile von unerwünschten Beimengungen zu sondern. Lässt man wiederholt eine concentrirte Essigsäure theilweise erstarren und giesst das Flüssiggebliebene ab, so erhält man bald reine Essigsäure als Rückstand, die genau bei 16,7° vollständig fest wird. Durch solche sogenannte fractionirte Krystallisation werden bekanntlich im Laboratorium häufig chemische Verbindungen im reinsten Zustande gewonnen.

518. Aus den betrachteten Erscheinungen muss man schliessen, dass die Cohäsion ungleichartiger Molecüle im Allgemeinen leichter diejenige Bewegungsfreiheit gestattet, welche in Flüssigkeiten herrscht. Die Anziehung gleichartiger Theilchen dagegen scheint besser geeignet, dieselben in bestimmten Gleichgewichtslagen zu erhalten und zu festen Körpern zu vereinigen. Ungleichartige Theilchen vermischen sich häufig im flüssigen Zustande. Beim Erstarren aber reihen sich in der Regel nur gleichartige Molecüle an einander, in bestimmter Orientirung zu Krystallen oder krystallinischen Gebilden, und in demselben Krystall können ungleichartige Theilchen nur ausnahmsweise enthalten sein, wenn dieselben ähnliche Zusammensetzung und Constitution besitzen, wie in isomorphen Verbindungen. Die Wärmebewegung vermag die Molecüle fester Körper aus ihren Gleichgewichtslagen zu entfernen, aber leichter geschieht dies stets dann, wenn andere ungleichartige Stoffe zugegen sind, mit welchen sich die losgelösten Molecüle zu Flüssigkeiten vermischen können.

Auf demselben Umstande beruht auch die Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten. Dieselbe ist, wie das Schmelzen, eine Wirkung der Wärme, welche aber hier durch die Cohäsion der ungleichartigen Theilchen unterstützt wird. Die Grenze der Löslichkeit (§. 32) erklärt sich unter dieser Annahme, genau wie die Grenze der Verdampfung in abgeschlossenem Raume, durch den ungleichen Bewegungszustand der ein-

zelnen Molecüle bei constanter Temperatur. Von der Oberfläche des löslichen festen Körpers können sich einzelne Molecüle losreissen und in das Lösungsmittel hinein als Flüssigkeitsmolecüle bewegen, wenn sie gerade den hierzu geeigneten Bewegungszustand erlangt haben. Die bereits losgelösten Molecüle aber werden auf ihrem Wege durch die Flüssigkeit hin und wieder auf die Oberfläche des festen Körpers stossen und dort zum Theil wieder festgehalten werden. Dies muss um so häufiger geschehen, je grösser die Anzahl der gelösten Molecüle im Ganzen schon ist, und die Grenze der Löslichkeit wird erreicht sein, wenn diese Anzahl so gross geworden, dass in der Zeiteinheit ebenso viele Molecüle festgehalten als losgerissen werden.

Die Lösungen fester Körper in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten verhalten sich in der That wie Gemische fester Körper in geschmolzenem Zustande, deren Erstarrungspunkt durch die Vermischung der Bestandtheile erniedrigt ist. Die meisten wässerigen Salzlösungen sind weit unter dem Schmelzpunkte der gelösten Salze flüssig, und alle können unter 0°, d. h. unter dem Schmelzpunkte des leichter schmelzbaren Bestandtheils abgekühlt werden, ohne zu erstarren, wenn die Concentration nicht zu gross ist. Beim Abkühlen *concentrirter* Lösungen wird zunächst ein Punkt erreicht, bei welchem sich *Salz* abscheidet, da die Löslichkeit (im Allgemeinen) mit der Temperatur abnimmt. Dieser Punkt ist als der Erstarrungspunkt der ausgeschiedenen Verbindung in Gegenwart von Wasser zu betrachten. Dagegen gefriert beim Abkühlen *verdünnter* Lösungen zuerst ein Theil des *Wassers* der Lösung. Man hat früher geglaubt, beim Gefrieren von Salzlösungen scheide sich immer ein Gemisch von Eis und Salz aus, bis durch entscheidende Thatsachen nachgewiesen worden ist, dass bei genügender Verdünnung reines Eis erhalten wird. Man kann z. B. unmittelbar erkennen, ob sich aus einer Lösung von Magnesiumplatincyanür reines oder mit Salz gemengtes Eis abscheidet, weil die Lösung des genannten Salzes farblos, das feste Salz aber prachtvoll roth und grün schillernd gefärbt ist. In verdünnteren Lösungen sieht man nur farblose Eiskrystalle entstehen. — Man kann ferner an *übersättigten* Lösungen zeigen, dass sich Eis und Salz getrennt ausscheiden. Eine übersättigte Lösung von Natriumsulfat z. B. lässt sich (wie andere Salzlösungen) unter ihren Gefrierpunkt abkühlen, d. h. unter die Temperatur, bei welcher sich Eis aus der Lösung abscheiden kann. Bringt man in diese für das Salz und für das Wasser übersättigte oder überschmolzene Lösung einen kleinen Eiskrystall, so gefriert ein Theil des *Wassers* und sammelt sich oben schwimmend. Wirft man darauf ein Stückchen festen Salzes in die Lösung, so sieht man jetzt auch *Salz* sich abscheiden und zu Boden sinken. Wäre mit dem Eis schon Salz ausgeschieden worden, so hätte zugleich die Uebersättigung für das Salz aufgehoben werden müssen. — Man beobachtet endlich in der Regel, dass Eis mit löslichen Salzen gemengt schmilzt, um eine Lösung zu bilden. Man kann daher im Allgemeinen nicht annehmen, dass sich ein solches Gemenge aus einer Lösung beim Abkühlen ausscheiden werde.

Beim Abkühlen einer *verdünnten* Salzlösung wird demnach zuerst der *Gefrierpunkt der Lösung* erreicht, bei welchem sich Eis ausscheidet. Die flüssig bleibende Lösung wird dadurch concentrirter. Der Gefrierpunkt wässeriger Salzlösungen liegt aber, wie im nächsten Paragraphen

noch näher zu erörtern sein wird, um so tiefer, je grösser die Concentration ist. Bei weiterer Abkühlung scheidet sich daher mehr und mehr Eis ab, und der Salzgehalt der Lösung nimmt zu, bis dieselbe bei ihrem Gefrierpunkte zugleich gesättigt ist. Alsdann erstarren Salz und Eis gleichzeitig bei constanter Temperatur, da sich die Zusammensetzung nicht mehr weiter ändert. — Beim Abkühlen concentrirterer Lösungen krystallisirt zuerst Salz (oder ein Hydrat desselben). Die Lösung wird dadurch verdünnter; sie bleibt jedoch für die herrschende Temperatur gesättigt. Vermindert sich nun mit weiter abnehmender Temperatur die Löslichkeit, so scheidet sich mehr und mehr Salz ab, bis man den Gefrierpunkt der übrig bleibenden gesättigten Lösung erreicht hat. Bei diesem Punkte erstarrt die Lösung wieder als Ganzes; sie hat aber auch dieselbe Zusammensetzung wie im anderen Falle der Rest der verdünnteren Lösung, da der Gefrierpunkt und der Sättigungspunkt nur bei einem bestimmten Verhältniss von Wasser und Salz auf einander fallen können. Jedes Salz kann eine solche Lösung von bestimmter Zusammensetzung bilden, welche beim Abkühlen verdünnter und concentrirter Lösungen zuletzt flüssig bleibt und als Ganzes bei constanter Temperatur erstarrt. Eine Lösung erstarrt mit unveränderter Zusammensetzung z. B.:

wenn	100	Thle.	Wasser	10	Thle.	Kaliumsulfat	enthalten,	bei	— 1,9°
„	„	„	„	13	„	Kaliumnitrat	„	„	— 2,8
„	„	„	„	30	„	Chlorkalium	„	„	— 10,9
„	„	„	„	45	„	Ammoniumnitrat	„	„	— 16,7
„	„	„	„	33	„	Chlornatrium	„	„	— 21,3

Man hat diese bei constanter Temperatur mit unveränderter Zusammensetzung erstarrenden Gemische von Salz und Wasser zuweilen als Verbindungen nach festen Verhältnissen betrachtet und Kryohydrate genannt. Die Zusammensetzung solcher Gemische entspricht jedoch nicht einfachen Aequivalentverhältnissen, und die Existenz derselben wird befriedigend durch die Annahme erklärt, dass der Gefrierpunkt und der Sättigungspunkt zusammenfallen.

Eis mit löslichen Salzen gemengt schmilzt, wie schon bemerkt wurde, und löst von den Salzen auf, wenn die Temperatur nicht unter dem Gefrierpunkte der entstehenden Lösung liegt. Die Verflüssigung des Gemisches erfolgt unter Abkühlung, da beim Schmelzen des Eises und gewöhnlich auch beim Lösen der Salze Wärme verbraucht wird. Man benutzt diesen Umstand zur Herstellung von Kältemischungen aus Eis und geeigneten Salzen. Die Verflüssigung und die Abkühlung können jedoch nicht weiter gehen als bis zur Sättigung der gebildeten Lösung bei Ueberschuss von Salz, oder bis zu dem Gefrierpunkte der Lösung bei Ueberschuss von Eis; die tiefste Temperatur, welche durch Eis und verschiedene Salze erreicht werden kann, ist diejenige, bei welcher der Sättigungspunkt und der Erstarrungspunkt zusammenfallen. Diese tiefste Temperatur kann wirklich erreicht werden, wenn die Kältemischungen Eis und Salz gerade in dem Verhältniss enthalten, in welchem diese Bestandtheile zusammen erstarren können, vorausgesetzt, dass die verbrauchte Wärmemenge so grosse Abkühlung bewirken kann. Nach den angeführten Zahlen kann man demnach durch Mischungen von Ammoniumnitrat und

Eis Temperaturen bis zu — 16,75°, durch Mischungen von Chlornatrium und Eis bis zu — 21,3° hervorbringen. Tiefer sinkt in der That die Temperatur solcher Mischungen nicht, obwohl die plötzliche Verflüssigung des ganzen Gemisches viel bedeutendere Abkühlung bewirken könnte.

519. Der Erstarrungspunkt aller Flüssigkeiten, die der Erstarrung überhaupt fähig sind, scheint durch Auflösung fester Körper erniedrigt zu werden. Man hat dies z. B., ausser dem Wasser, an Lösungen verschiedenartigster Stoffe in Benzol, Nitrobenzol, Essigsäure u. s. w. constatirt. Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch aufgelöste Salze hat aber besonderes Interesse dadurch gewonnen, dass dieselbe auf die Constitution der Salzlösungen einiges Licht zu werfen verspricht.

Man hat gefunden, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers in Salzlösungen im Allgemeinen sehr nahe proportional den gelösten Salzmengen ist. Eine Lösung z. B., die 6 Thle. Salmiak in 100 Thln. Wasser enthält, gefriert bei — 3,9°; der Gefrierpunkt einer Lösung mit 12 Thln. Salmiak liegt genau doppelt so tief, bei — 7,8°. 8 Thle. Natriumnitrat in 100 Thln. Wasser bringen den Gefrierpunkt auf — 2,9°, die doppelte Menge oder 16 Thle. auf — 5,65°, d. i. nahezu 2 × 2,9. Bezeichnet man den Gefrierpunkt einer Salzlösung mit G, und die Salzmengen, die in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst sind, mit M, so bedeutet der Quotient $E = G/M$ die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche durch je einen Gewichtstheil des betreffenden Salzes bewirkt wird. Dieser Quotient muss, wo die fragliche Proportionalität stattfindet, annähernd constant sein, während der gesammte Salzgehalt der Lösung zunimmt und der Gefrierpunkt sinkt. Für einige Lösungen von Rhodankalium, KCNS, fand sich z. B.:

M =	5	10	15	20	25	30 Thle.
G =	— 1,60°	— 3,25°	— 4,90°	— 6,50°	— 7,90°	— 9,55°
G/M =	0,320	0,325	0,321	0,325	0,318	0,318

Nun zeigt sich aber diese Gesetzmässigkeit in vielen Fällen nicht, wenn man das gelöste Salz als wasserfrei in Rechnung bringt. Man sieht z. B. den Quotienten G/M mit zunehmender Concentration regelmässig grösser werden, wenn man den Gefrierpunkt einer Lösung von Chlorcalcium mit dem Gehalte derselben an wasserfreiem Salze vergleicht:

G =	0,9°	1,85°	3,9°	7,4°	10,0°
M =	2	4	8	14	18 Thle. $CaCl_2$
G/M =	0,450	0,462	0,487	0,528	0,555

Die Proportionalität zeigt sich aber wieder in aller Deutlichkeit, wenn man den Gehalt der Lösung an dem Hydrate des Chlorcalciums, $CaCl_2 + 6 H_2O$, berücksichtigt. Bezeichnet M_1 die Gewichtsmenge $CaCl_2 + 6 H_2O$ in 100 Thln. Wasser, so findet man für dieselben Lösungen:

G =	0,9°	1,85°	3,9°	7,4°	10,0°
M_1 =	4,02	8,21	17,20	31,89	43,05 Thle. $CaCl_2 + 6 H_2O$
G/M_1 =	0,224	0,225	0,225	0,232	0,232

Man könnte aus dieser Erscheinung unmittelbar schliessen, dass einige Salze in wasserfreiem Zustande, andere als Hydrate gelöst sind und auf den

Gefrierpunkt erniedrigend einwirken. In der That ist die Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen von Chlorammonium, Natriumnitrat, Rhodankalium, ferner von Bromkalium, Jodkalium, Kaliumsulfat, Kaliumchromat etc., welche Salze wasserfrei krystallisiren, proportional dem Gehalte an wasserfreiem Salze; in Lösungen von Chlorcalcium, Kupfersulfat, Zinksulfat, Kaliumhydroxyd u. a. dagegen proportional den Gewichtsmengen der Hydrate $CaCl_2 + 6\,H_2O$, $CuSO_4 + 5\,H_2O$, $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, $KOH + 2\,H_2O$, welche beim Verdunsten der betreffenden Lösungen krystallisirt erhalten werden.

Die betrachtete Proportionalität besteht jedoch nicht immer für diejenigen Hydrate, welche im festen Zustande wirklich erhalten werden können; vielmehr muss man öfter das gelöste Salz mit grösseren Wassermengen verbunden denken, wenn der Quotient G/M constant erscheinen soll. Das Manganchlorür z. B. krystallisirt mit der Zusammensetzung $MnCl_2 + 4\,H_2O$, aber die Gefrierpunktserniedrigung zeigt sich nicht dem Gehalte an diesem Hydrate, sondern dem Gehalte an einer wasserreicheren Verbindung $MnCl_2 + 12\,H_2O$ proportional, wie folgende Zahlen zeigen:

G	$= 1{,}0^0$	$2{,}45^0$	$5{,}55^0$	$10{,}85^0$	$12{,}05^0$	
M	$= 4{,}03$	9,72	19,70	33,88	36,58	Thle. $MnCl_2 + 4\,H_2O$
M_1	$= 7{,}17$	18,07	39,72	77,65	86,09	Thle. $MnCl_2 + 12\,H_2O$
G/M	$= 0{,}248$	0,252	0,282	0,320	0,330	
G/M_1	$= 0{,}139$	0,136	0,139	0,138	0,138	

Nur der Quotient G/M_1, welcher sich auf die Mengen des Hydrats $MnCl_2 + 12\,H_2O$ bezieht, ist constant. — In gleicher Weise hat man die Gefrierpunktserniedrigung den Hydraten $BaCl_2 + 6\,H_2O$, $SrCl_2 + 12\,H_2O$, $NiCl_2 + 12\,H_2O$, $MnSO_4 + 12\,H_2O$ proportional gefunden, während diese Salze alle nur mit kleinerem Wassergehalte krystallisiren. Man kann darin eine Andeutung sehen, dass in Lösungen bei Ueberschuss von Wasser sich zuweilen höhere Hydrate bilden können als im festen Zustande.

Wenn die betrachtete Gesetzmässigkeit allgemein gelten soll, so muss man Hydrate in allen Lösungen annehmen, deren Gefrierpunkt rascher sinkt, als der Gehalt an wasserfreier gelöster Substanz zunimmt. Es gelingt auch in allen solchen Fällen, ein einfaches Verhältniss zu finden, nach welchem das supponirte Hydrat zusammengesetzt sein müsste, um seiner Menge proportional den Gefrierpunkt der Lösung zu erniedrigen. In verdünnter Schwefelsäure wäre z. B. das Hydrat $SO_4H_2 + 9\,H_2O$, in Chlorwasserstofflösung das Hydrat $HCl + 6\,H_2O$ anzunehmen.

Bei einigen Salzen muss man nach den beobachteten Gefrierpunkten schliessen, dass der Wassergehalt der gelösten Verbindung mit der Concentration der Lösung wechselt, und mehrfach ist dieser Schluss in bemerkenswerther Uebereinstimmung mit anderen bekannten Thatsachen. Der Gefrierpunkt von Chlornatriumlösungen sinkt proportional dem Gehalte an wasserfreiem Salze, um $0{,}60^0$ für je einem Gewichtstheil NaCl in 100 Thln. Wasser, bis etwa 15 Thle. Salz auf 100 Thle. Wasser kommen. Wenn jedoch der Gefrierpunkt unter -9^0 gelangt ist, so erniedrigt sich derselbe verhältnissmässig rascher als die Concentration steigt; man muss bei den niedrigeren Temperaturen das Hydrat $NaCl + 2H_2O$

in der Lösung annehmen, um die Proportionalität wieder herzustellen. Ein Hydrat von eben jener Zusammensetzung krystallisirt aber aus einer gesättigten Chlornatriumlösung unterhalb — 10°, während bei höheren Temperaturen wasserfreies Salz sich ausscheidet. — Concentrirte Lösungen von Kupferchlorid sind smaragdgrün gefärbt, verdünnte Lösungen dagegen blau. Die nächstliegende Erklärung dieser Erscheinung giebt die Annahme, dass die verdünnteren Lösungen ein höheres Hydrat des Chlorides enthalten, und auf dieselbe Annahme weisen die Gefrierpunkte der verschieden concentrirten Lösungen hin. Die Gefrierpunktserniedrigung erscheint anfangs proportional dem Gehalte an einem Hydrate von der Zusammensetzung $CuCl_2 + 12 H_2O$, bis etwa 20 Thle wasserfreies Salz auf 100 Thle. Wasser kommen. Bei grösserer Concentration aber ist die Erniedrigung proportional der Menge eines Hydrates mit kleinerem Wassergehalte $CuCl_2 + 4 H_2O$.

Nur bei wenigen Lösungen kann man kein bestimmtes Hydrat angeben, welches den Gefrierpunkt proportional seiner Menge erniedrigt. Dies ist namentlich dann nicht möglich, wenn der Gefrierpunkt langsamer sinkt, als der Gehalt an dem wasserfreien gelösten Stoffe zunimmt, wie z. B. bei Lösungen von Essigsäure, von Silbernitrat oder von Natriumsulfat. Man könnte in solchen Fällen zur Erklärung nur annehmen, dass die betreffenden Lösungen Hydrate enthalten, deren Wassergehalt jedoch mit zunehmender Concentration allmälig kleiner wird. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass die Löslichkeit des Natriumsulfats von der Temperatur in eigenthümlicher Weise abhängt. Diese Erscheinung würde sich durch die Existenz mehrerer Hydrate in der Lösung des Salzes, welche mit steigender Temperatur allmälig Wasser verlieren, gleichfalls erklären (vergl. §. 37).

Im Ganzen geben die dargelegten Beobachtungen über den Gefrierpunkt der Salzlösungen gewichtiges Zeugniss, dass die Salze im Allgemeinen nicht wasserfrei, sondern nach festen Verhältnissen mit Wasser zu Hydraten verbunden in wässerigen Lösungen enthalten sind.

520. Die Wärmebewegung bewirkt in tropfbaren Flüssigkeiten Diffusion und innere Reibung, auf dieselbe Art wie in Gasen. Denn die Flüssigkeitsmolecüle sind nicht an bestimmte gegenseitige Lagen gebunden; sie müssen sich deshalb allmälig gleichmässig zu vermischen streben. Die Gesetze dieser Vorgänge sind aber nicht so vollständig erkannt wie bei den Gasen. Mit einiger Sicherheit weiss man nur, dass die Geschwindigkeit der Diffusion gelöster Stoffe proportional dem Concentrationsunterschied benachbarter Schichten der Lösung ist. Durch eine Flächeneinheit im Inneren der Lösung gehen in gleichen Zeiten um so mehr Molecüle einer bestimmten Art, je mehr die Anzahl dieser Molecüle in der Volumeinheit der Lösung auf der einen Seite der Fläche überwiegt.

Nach Beziehungen der Diffusionsgeschwindigkeit oder der Reibung in Flüssigkeiten zu der chemischen Zusammensetzung konnte nur auf empirischem Wege gesucht werden. Die Diffusion verschiedener Salze in Wasser verläuft mit ungleicher Geschwindigkeit. Man hat jedoch diese Geschwindigkeit bisher nicht in einfache Beziehung zu den chemischen Eigenschaften bringen können. Nur schwache Andeutungen

solcher Beziehungen konnten entdeckt werden. In der folgenden Zusammenstellung ist als Maass der Diffusionsgeschwindigkeit angegeben, welche Mengen verschiedener Salze, in Moleculargewichten ausgedrückt, bei 15⁰ unter sonst gleichen Umständen in reines Wasser diffundiren, aus Lösungen, welche je ein Moleculargewicht in Grammen des betreffenden Salzes in einem Liter Wasser enthalten. Dabei ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs gleich 100 gesetzt.

Molecular-		Diffusions-geschwindig-keit	Molecular-		Diffusions-geschwindig-keit
Formel	Gewicht		Formel	Gewicht	
HCl	36,5	100	KNO_3	101	61
HBr	81	98	SrN_2O_6	211	56
HJ	128	101	BaN_2O_6	261	66
LiCl	42,5	55	$MgCl_2$	95	40
NaCl	58,5	61	$CaCl_2$	111	43
NaBr	103	51	$SrCl_2$	158	44
NaJ	150	68	$BaCl_2$	208	46
KCl	74,5	81	$CoCl_2$	130	31
KBr	119	82	$NiCl_2$	130	31
KJ	166	83	$N_2H_8SO_4$	132	73
KCy	65	78	Na_2SO_4	142	69
NH_4Cl	53,5	70	$MgSO_4$	120	35
NH_4Br	98	64	$ZnSO_4$	161	34
NH_4NO_3	80	69	$CuSO_4$	159	32
$LiNO_3$	69	52	$MnSO_4$	151	30
$NaNO_3$	85	53			

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass ähnlich zusammengesetzte Salze oft nahezu gleich grosse Diffusionsgeschwindigkeiten besitzen. Eine allgemeingültige Abhängigkeit von den beigesetzten Moleculargewichten besteht offenbar nicht. Die Salze verwandter Metalle mit gleichem negativem Bestandtheil scheinen jedoch um so grössere Diffusionsgeschwindigkeit zu haben, je grösser das Atomgewicht des Metalls. Diese auffallende Beziehung findet sich bei den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Nitraten von Lithium, Natrium und Kalium, und bei den Nitraten und Chloriden von Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum. — Die Diffusionsgeschwindigkeit in Lösungen hat jedenfalls keine so einfache Bedeutung wie in Gasen, da ausser der Wärmebewegung die Anziehung des Wassers auf die gelösten Stoffe in Betracht kommt.

Die innere Reibung verschiedener Flüssigkeiten wird am einfachsten gemessen durch die Zeiten, welche gleiche Volume brauchen, um durch ein Capillarrohr von bestimmten Dimensionen zu fliessen. Diese sogenannten Transpirationszeiten sind namentlich für viele Salz-

lösungen gemessen worden; jedoch haben dieselben auch keine allgemeineren Beziehungen zu der chemischen Zusammensetzung erkennen lassen. Bemerkenswerth ist nur etwa, dass die Transpirationszeiten der Lösungen regelmässig um so grösser sind, je kleiner die Diffusionsgeschwindigkeiten der gelösten Salze.

Die Transpirationszeiten flüssiger organischer Verbindungen ergaben sich in homologen Reihen wachsend mit grösserem Moleculargewicht. Wird die Transpirationszeit des Wassers gleich 100 gesetzt, so sind die Transpirationszeiten von:

Methylacetat, Aethylformiat,	$C_3H_6O_2$	20; 20.1
Aethylacetat,	$C_4H_8O_2$	22.2
Propylacetat, Aethylpropionat,	$C_5H_{10}O_2$	29; 28
Butylacetat, Aethylbutyrat.	$C_6H_{12}O_2$	30; 32,9

Im Allgemeinen scheint jedoch die Natur der verbundenen Elemente und die Constitution der Verbindungen grösseren Einfluss auf die Transpirationszeit zu haben als das Moleculargewicht. Denn man findet z. B.:

	Moleculargewicht	Transpirationszeit
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	60	61
Aethyläther, $C_4H_{10}O$	74	11,7
Chloroform, $CHCl_3$	119,5	29

Aethyläther fliesst fünfmal so schnell durch Capillarröhren als die Essigsäure mit kleinerem Moleculargewicht, und das Chloroform doppelt so schnell, trotz dem doppelt so grossen Moleculargewichte.

Die isomeren Aetherarten haben nach obigen Zahlen nahe gleiche Transpirationszeiten. Dasselbe findet man an manchen anderen isomeren Verbindungen, aber durchaus nicht an allen, z. B.:

Aethylenchlorid	40,5
Aethylidenchlorid	26
Propylalkohol	105
Isopropylalkohol	103
Normal-Butylalkohol	121
Isobutylalkohol	169

Beobachtungen über die Transpirationszeiten flüssiger organischer Verbindungen von bekannter Constitution können in Zukunft vielleicht auch dazu dienen, unsere Vorstellungen über die Gestalt und Beschaffenheit der Molecüle zu vervollständigen (vergl. §. 512).

521. Bei den bisher betrachteten Erscheinungen stand die Wirkung der Wärme der Cohäsion gegenüber, d. h. den zwischen den Molecülen thätigen Kräften, welche nicht eigentlich chemische sind. Die Vorgänge, bei welchen die Molecularkräfte durch die Wirkung der Wärme überwunden werden, sind länger bekannt und genauer untersucht, als die eigentlich chemischen Veränderungen, welche die Wärme hervorbringen kann; nach dem Vorbilde der ersteren Vorgänge sind daher die chemischen Veränderungen zu erfassen und zu erklären. Darum mag das

Gesagte noch einmal überschaut werden, ehe wir uns zu den chemischen Wirkungen der Wärme wenden.

Alle die betrachteten Vorgänge werden durch die kinetische Theorie der Wärme befriedigend erklärt, soweit man die Vorstellungen über die Natur dieser Vorgänge hat entwickeln können. Die Wirkung der Wärme zeigt sich als eine trennende und zerstörende, wie sie es der Theorie nach im Wesentlichen stets sein muss. Die Wirkung beruht auf den Bewegungen, welche die Molecüle eines jeden warmen Körpers ausführen. In Folge dieser Bewegungen lösen sich die Molecüle beim Schmelzen aus ihren festen Gleichgewichtslagen und beim Verdampfen aus ihren gegenseitigen Wirkungssphären; sie streben sich durch Diffusion oder Ausdehnung möglichst von einander zu entfernen und sie üben im Gaszustande einen Druck auf die Gefässwände aus, welche die Ausdehnung verhindern. Die Lebhaftigkeit jeder Art von Wärmebewegung in jedem Aggregatzustande steigert sich mit zunehmender Temperatur. Alle Wirkungen der Wärme werden daher intensiver, und ergreifen mehr und mehr verschiedene Substanzen, je höher die Temperatur wird. Mehr und mehr Stoffe schmelzen, oder verdampfen unter constantem Druck, oder überschreiten schliesslich den absoluten Siedepunkt; mehr und mehr vergrössert sich die Spannung der Dämpfe und das Ausdehnungsbestreben der Gase.

Indem aber die Molecüle sich gegen den Sinn der Molecularkräfte bewegen, vermindert sich ihre kinetische Energie und setzt sich in innere Arbeit um. Es wird Wärme absorbirt; die Temperatur sinkt, wenn nicht entsprechende Wärmemengen zugeführt werden. Die Verflüssigung durch Schmelzen und durch Auflösen (wenn nicht gleichzeitig chemische Veränderungen eintreten), die Verdampfung und die Ausdehnung der Gase erfolgt in der That stets unter Wärmeabsorption. Diese Wärmeabsorption ist ein charakteristisches Merkmal für die Mitwirkung der Wärme bei den betrachteten Vorgängen. Denn die Cohäsionskräfte allein, wie auch die chemischen Kräfte (§. 492), können nur solche Veränderungen hervorbringen, welche eine Bewegung der Molecüle (oder Atome) in dem Sinne erfordern, in welchem jene Kräfte wirksam sind, und bei allen solchen Veränderungen muss die kinetische Energie auf Kosten der inneren Arbeit vermehrt, d. h. Wärme erzeugt werden.

Durch Entziehung von Wärme können die betrachteten Veränderungen unter sonst gleichbleibenden Umständen rückgängig gemacht werden. Geschmolzene Körper erstarren bei ihrem Schmelzpunkt, Dämpfe condensiren sich unter constantem Druck bei ihrem Siedepunkt, in dem Maasse als ihnen Wärme entzogen wird, und Gase, welche durch Erwärmen ausgedehnt worden sind, vermindern ihr Volum durch Abkühlung unter constantem Druck. Diese Umkehrbarkeit ist ein zweites charakteristisches Zeichen, dass man Wirkungen der Wärme vor sich hat. Die Wirkung hört auf, wenn die Ursache entfernt wird; die Veränderungen werden rückgängig, weil das Streben der Molecularkräfte wieder zur Herrschaft gelangt. Die Molecularkräfte allein können immer nur Veränderungen in einem Sinne hervorbringen, so lange die Beschaffenheit der Molecüle sich nicht wesentlich ändert.

Mit der Umkehrbarkeit steht in nächstem Zusammenhang die eigenthümliche Erscheinung, dass die Wirkung der Wärme sich unter Um-

ständen nur auf einen Theil einer Substanz erstrecken kann, welche in allen Theilen gleicher Temperatur und gleichen sonstigen Einflüssen ausgesetzt ist. Diese Erscheinung zeigt sich bei der Verdampfung in abgeschlossenem Raume und bei der Auflösung in einer begrenzten Flüssigkeitsmenge. Die Erklärung ist darin zu suchen, dass sich zweierlei Wirkungen der Wärme gegenüberstehen. Das Streben nach Verdampfung oder Verflüssigung wird begrenzt durch das Streben nach Ausbreitung der Gasmoleküle im freien Raume oder der gelösten Moleküle in einer Flüssigkeit. Die Zustandsänderung beginnt, wenn die Temperatur hoch genug geworden ist, um einzelne Moleküle in denjenigen Bewegungszustand zu bringen, der sie fähig macht, sich als Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle zu bewegen; dieselbe Veränderung bleibt aber bei einer gewissen Grenze stehen, weil gleichzeitig auch der umgekehrte Vorgang, welchen die Molecularkräfte, unterstützt von den Bewegungen der Gasmoleküle oder der gelösten Moleküle, hervorzubringen streben, mit wachsender Intensität eintritt.

Alle die charakteristischen Merkmale, welche die Mitwirkung der Wärme den betrachteten Erscheinungen aufprägt, die Wärmeabsorption, die Umkehrbarkeit und die Beschränkung der Vorgänge auf einen Theil der betroffenen Substanzen, finden sich bei denjenigen Vorgängen wieder, bei welchen die Wärme den eigentlich chemischen Kräften entgegenwirkt.

522. Die Wärme kann jedoch in zweierlei Weise an chemischen Vorgängen betheiligt sein, wie schon mehrfach erwähnt worden ist. Die Erfahrung lehrt, dass sie nicht immer den Aeusserungen der chemischen Verwandtschaft entgegenwirkt, sondern dass sie dieselben sehr häufig begünstigt und unterstützt, durch einen anregenden Einfluss. Denn das Streben der chemischen Kräfte allein genügt nicht immer, um ohne Anstoss eine angestrebte Veränderung hervorzubringen; den nöthigen Anstoss kann aber die Wärme geben (§. 356). Die Reactionen, bei welchen dies geschieht, mögen zunächst noch etwas näher betrachtet werden.

Es ist allgemein bekannt, dass viele Reactionen jeder Art durch Erwärmen hervorgerufen werden können, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht stattfinden, und die meisten dieser Reactionen verlaufen unter Wärmeentwickelung, d. h. im Sinne der chemischen Kräfte, wenn sie einmal eingeleitet sind (§. 491). Daraus folgt eben, dass die Erwärmung nur die Moleküle in einen für die chemische Wechselwirkung geeigneteren Zustand bringt, ohne in den Verlauf der Reaction selbst entscheidend einzugreifen. Die Reactionen der betrachteten Art sind darum in der Regel auch nicht umkehrbar. Durch Entziehung von Wärme werden die Reactionsproducte abgekühlt, aber die stattgehabte Veränderung wird nicht rückgängig. Auch vollenden sich solche Reactionen unter denselben Umständen, unter welchen sie begonnen haben, vorausgesetzt, dass die ganze Masse der reagirenden Stoffe von gleicher Beschaffenheit bleibt und keine mechanischen Hindernisse sich der Vollendung entgegenstellen. Viele derselben können auch, ausser durch Wärme, durch andere Agentien, durch Contact, durch Licht oder namentlich durch mechanische Eingriffe, durch Stoss oder Schlag, eingeleitet werden (§. 356 ff.).

Wie alle Wirkungen der Wärme, so hängt auch die anregende Wirkung derselben bei chemischen Vorgängen von der Temperatur ab.

Verschiedene chemische Processe erfordern sehr verschieden grosse Temperaturerhöhung zu ihrer Einleitung. Zinkäthyl entzündet sich z. B. schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt mit dem Sauerstoff der Luft, Phosphor bei etwa 60°, Schwefelkohlenstoff bei 230°, Wasserstoff gegen 800°, dichter Kohlenstoff über 1000° etc.

Diese Zahlen geben freilich nicht die Grenze an, bei welcher die Verbrennung überhaupt erst beginnen kann. Eine solche Grenze lässt sich in den meisten Fällen nicht genauer feststellen, weil sich die Intensität der chemischen Reactionen, die durch Erwärmen angeregt werden, mit zunehmender Temperatur von unmerklichen Anfängen allmälig steigert. Die Erfahrung des Laboratoriums liefert genug Beispiele, welche zeigen, dass chemische Processe mit steigender Temperatur schneller und schneller, bei niedrigen Temperaturen aber oft sehr langsam verlaufen. Dasselbe ist auch an den als Beispiel angeführten Verbrennungen zu bemerken. Man weiss, dass der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verbrennt, und Wasserstoff verbindet sich allmälig mit Sauerstoff schon unter 300°, ohne dass förmliche Entzündung stattfindet.

Entzündung, d. h. Einleitung einer sich fortpflanzenden Verbrennung, ist nur möglich, wenn die an einer Stelle eingeleitete Verbrennung unter den herrschenden Umständen so rasch erfolgt, dass durch die entwickelte Wärme, ehe dieselbe durch Leitung und Strahlung zerstreut wird, die benachbarten Schichten der reagirenden Stoffe auf eine Temperatur erhitzt werden, welche auch hier rasche Verbrennung gestattet. Die Temperatur, bei welcher Entzündung eintritt, hängt daher von mancherlei äusserlichen Umständen ab, welche die Ausbreitung der Reactionswärme erleichtern oder erschweren. Die Entzündung lockerer Kohle z. B., wie sie durch Verkohlen mancher Holzarten gewonnen werden kann, tritt schon unter 400° ein, weil dieselbe dem Angriff des Sauerstoffs eine grosse Fläche darbietet und zugleich die entwickelte Wärme nur langsam fortzuleiten vermag. Umgekehrt wird die Entzündung von Wasserstoff aufgehalten oder verhindert durch Umstände, welche die Verbrennlichkeit nicht beeinträchtigen können; man beobachtet z. B., dass sich Knallgas in engen Röhren oder unter geringem Drucke nicht mehr von einem Punkte aus entzünden lässt. Auch durch Beimischung von Gasmengen, welche nicht an der Verbrennung theilnehmen, kann die Entzündung verhindert werden, weil dieselben durch die entwickelte Wärme mit erhitzt werden müssen. Ein Gemisch von einem Volum Wasserstoffknallgas mit 2,82 Vol. Kohlendioxyd, oder mit einem Ueberschuss von 3,37 Vol. Wasserstoff oder von 9,35 Vol. Sauerstoff lässt sich durch einen elektrischen Funken noch entzünden, wenn auch die Verbrennung darin viel langsamer fortschreitet als in reinem Knallgas. Bei wenig grösserer Beimischung aber (von 2,89 Vol. Kohlendioxyd, oder 3,93 Vol. Wasserstoff, oder 10,68 Vol. Sauerstoff) verbrennt das Knallgas nur noch in unmittelbarer Nähe des durchschlagenden Funkens; das ganze Gemenge entzündet sich nicht mehr.

Die Einleitung der Verbrennung durch Erhitzen ist besonders eingehend untersucht; aber die obigen Bemerkungen gelten auch bezüglich der Einleitung anderer Reactionen durch die Wärme, und bezüglich der Temperatur, bei welcher die Einleitung erfolgt. Die allmälige Steigerung der chemischen Thätigkeit, von unmerklichen Anfängen an, mit zunehmender Temperatur und der grosse Einfluss äusserlicher Umstände machen es

schwierig, die Temperaturen genauer zu definiren und zu bestimmen, bei welchen verschiedene chemische Reactionen eintreten oder sich fortpflanzen, und sie haben bisher die Auffindung charakteristischer Beziehungen zu den sonstigen Eigenschaften der reagirenden Stoffe vereitelt.

Die Anregung einer chemischen Reaction, die im Sinne der chemischen Kräfte verläuft, durch die Wärme, muss nach der kinetischen Theorie darauf zurückgeführt werden, dass die gesteigerte Lebhaftigkeit der Wärmebewegung in höherer Temperatur den Zusammenhalt der Molecüle zu sprengen trachtet. Dadurch werden die chemischen Kräfte, wenn dieselben eine neue stabilere Anordnung der Atome herzustellen streben, unterstützt. Während sich mit wachsender Temperatur die gesammte Energie der Wärmebewegung steigert, werden zuerst einzelne, später mehr Molecüle in zunehmender Zahl in denjenigen Bewegungszustand gerathen, der für die betreffende Wechselwirkung gerade geeignet ist. Daher nimmt die Geschwindigkeit der Reactionen mit steigender Temperatur zu. Die Wirkung der Wärme als Bewegung gedacht kann immer nur auf Zerstörung des augenblicklichen Bestandes der Molecüle gerichtet sein. In der angedeuteten Weise erklärt sich aber, wie trotzdem durch Erwärmung nicht nur Zersetzung, sondern auch Umsetzung oder sogar Verbindung eingeleitet werden kann. Zersetzung einer Verbindung in einfachere Bestandtheile ist der einfachste Vorgang, welchen die Wärme ihrem Wesen nach hervorbringen kann. Gerade bei Zersetzungen zeigt sich aber auch die auffallendste Verschiedenheit der Erscheinung, je nachdem die Molecüle gegen das Streben der chemischen Kräfte durch die Wirkung der Wärme zerlegt werden, oder durch blossen Anstoss der Wärme zerfallen in Bestandtheile, die sich in stabileren Gleichgewichtslagen ordnen. Dies wird weiter unten (§. 532) noch an mehreren Beispielen darzulegen sein.

523. Die Zersetzung einer chemischen Verbindung kann als Wirkung der Wärme angesehen werden, wenn dieselbe unter Wärmeabsorption stattfindet, weil diese eben anzeigt, dass Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet wird (§§. 492, 503). Ausserdem erkennt man die entscheidende Mitwirkung der Wärme nach den in §. 521 zusammengestellten Merkmalen daran, dass die Zersetzung durch Abkühlung oder Wärmeentziehung rückgängig gemacht werden kann, weil daraus hervorgeht, dass die chemischen Kräfte für sich allein nicht die Zersetzung, sondern die Wiedervereinigung der Bestandtheile unter Wärmeentwickelung hervorzubringen streben. Solche Zersetzungen durch die Wärme, welche dem Streben der chemischen Kräfte entgegenlaufen, werden als „Dissociation“ bezeichnet.

Die Möglichkeit einer Zersetzung chemischer Verbindungen durch die Wärme gegen den Widerstand der chemischen Affinität ist vor noch nicht dreissig Jahren erst klar erkannt worden. Die Aufmerksamkeit wurde darauf gelenkt durch die wiederholte Beobachtung, dass geschmolzenes Platin in Wasser gegossen kleine Mengen Wasserstoff und Sauerstoff entwickeln kann. Diese Erscheinung war besonders auffallend, weil das Platin in der Knallgasflamme geschmolzen war, und forderte deshalb zu näherer Untersuchung heraus. Diese Untersuchung erbrachte den bestimmten Nachweis, dass der Wasserdampf und eine Reihe anderer Verbindungen in hoher Temperatur in ihre Elementarbestandtheile sich

zersetzen, obgleich sie aus diesen Bestandtheilen unter heftiger Wärmeentwickelung entstehen würden. Mehr oder weniger entscheidend wurde dieser Nachweis z. B. für Chlorwasserstoff, für Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, für Schwefeldioxyd, für Kaliumhydroxyd u. a. m. geliefert.

Die Schwierigkeit des Nachweises und der Grund, warum solche Zersetzungen bis dahin fast nicht bekannt waren, liegt gerade in dem Umstande, der sie am deutlichsten als Wirkung der Wärme charakterisirt. Die getrennten Bestandtheile vereinigen sich wieder vollständig zur ursprünglichen Verbindung, wenn die Temperatur hinlänglich sinkt. Um die Zersetzung nachzuweisen, mussten daher die getrennten Bestandtheile bei der hohen Temperatur gesondert oder deren Wiedervereinigung auf andere Weise verhindert werden. An dem Wasserdampf z. B. ist dies auf verschiedenen Wegen gelungen. Durch eine glühende Röhre getrieben, zeigt der Wasserdampf kaum eine Spur von Zersetzung, weil der Wasserstoff sich beim Austritt ungehindert wieder mit dem Sauerstoff vereinigen kann. Aber Silber oder Bleioxyd absorbiren Sauerstoff wie in atmosphärischer Luft, wenn sie in einem Strome von Wasserdampf geschmolzen werden. Da hierbei kaum an eine chemische Zersetzung des Wasserdampfes gedacht werden kann, so muss man schliessen, dass derselbe durch die Erhitzung auf 1000° bereits in Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt sei. — Ferner lässt sich in dem erhitzten Wasserdampfe freier Wasserstoff leicht vermöge seiner grossen Diffusionsgeschwindigkeit nachweisen. Wenn man glühenden Wasserdampf durch eine unglasirte irdene Röhre leitet, so diffundirt Wasserstoff in verhältnissmässig grösserer Menge durch die Wände der Röhre hindurch, und kann von dem Sauerstoff getrennt aufgefangen werden. — Aber auch ohne dass Absorption oder Diffusion ins Spiel kommt, gelingt es die Zersetzung nachzuweisen, indem man Wasserdampf in raschem Strome mit einem indifferenten Gase gemischt durch eine stark glühende Röhre leitet. Durch die Beimischung wird die Wiedervereinigung der getrennten Bestandtheile verlangsamt und aufgehalten, bis sie nach der rasch erfolgenden Abkühlung nicht mehr möglich ist. Derselbe Effect konnte erreicht werden, indem man Wasserdampf durch den Raum zwischen zwei concentrisch angeordneten Röhren hindurchströmen liess, deren innere, aus dünnem Metall, von einem Strome eiskalten Wassers durchflossen war, während die äussere, von glasirtem Porcellan, weissglühend erhalten wurde. An der letzteren erhitzte sich der Wasserdampf und wurde zersetzt; an der anderen Röhre aber wurden die Zersetzungsproducte rasch abgekühlt, und dadurch vor der Wiedervereinigung, die nur in hoher Temperatur möglich ist, theilweise geschützt. — Mit denselben und ähnlichen Mitteln gelang der Nachweis einer Zersetzung auch in anderen Fällen.

Die Entdeckung der Dissociationserscheinungen wurde alsbald von grösster Wichtigkeit für die gesammte theoretische Chemie, da sie die sogenannten abnormen Dampfdichten zu erklären gestattete, d. h. die Dampfdichten, welche sich dem Avogadro'schen Gesetze bis dahin nicht fügten. Es wurde in §. 162 ff. bereits erörtert, dass das Normalvolumgewicht des Salmiakdampfes und anderer Verbindungen im Gaszustande deshalb nicht mit dem Moleculargewichte übereinstimmt, weil mit der Verdampfung dieser Stoffe zugleich Zersetzung in einfachere Bestandtheile, und zwar Dissociation, eintritt, die sich der directen Wahrnehmung ent-

zieht, indem die Bestandtheile beim Abkühlen sich wieder vereinigen. — Viele andere Zersetzungen, die als Dissociation aufzufassen sind, waren lange bekannt, z. B. die Zersetzung des kohlensauren Kalkes oder der Krystallwasserverbindungen etc. Der Nachweis der Zersetzung war in solchen Fällen leicht, weil nur ein gasförmiges Zersetzungsproduct auftritt, welches ohne Schwierigkeit verhindert werden kann, sich mit dem anderen festen Producte während der Abkühlung wieder zu vereinigen. Aber die Möglichkeit der Wiedervereinigung musste erst erkannt sein, ehe die Analogie mit den an dem Wasserdampfe und an dem Salmiak etc. beobachteten Erscheinungen klar wurde.

524. Die Zersetzung durch erhöhte Temperatur in Bestandtheile, die sich nach dem Abkühlen unter Wärmeentwickelung wieder verbinden können, kennzeichnet die Dissociation hinlänglich als Wirkung der Wärme. Aber nicht minder wichtig ist die Erscheinung, dass die Zersetzung unter Umständen sich nur auf einen Theil des betreffenden Stoffes erstrecken kann, trotzdem derselbe in allen Theilen der gleichen Temperatur und gleichen sonstigen Einflüssen unterworfen ist. Dass die Zersetzung des Wasserdampfes bei 1000^0 keine vollständige sei, wurde bald erkannt. Die Dampfdichte ergab sich gegen 1200^0 noch ebenso gross als bei viel niedrigeren Temperaturen und genügte dem Avogadro'schen Gesetze. Die vollständige Zersetzung hätte aber das Volum des Dampfes um die Hälfte vergrössern und folglich die Dampfdichte um ein Drittel verkleinern müssen (vergl. §. 525). Bei 1200^0 kann daher höchstens ein kleiner Bruchtheil des Wasserdampfes in seine Elemente zerlegt sein.

Auf eine nur partielle Zersetzung, auch in noch höheren Temperaturen, weist aber schon die Thatsache hin, dass durch Verbrennung von Wasserstoff Temperaturen bis 2000^0 und höher erzeugt werden können. Wenn bei 1200^0 der Wasserdampf vollständig in seine Elemente zersetzt würde, so könnten höhere Temperaturen unmöglich durch Verbrennung hervorgebracht werden, so wenig als bei der Condensation von Wasserdampf unter Atmosphärendruck durch die frei werdende Dampfwärme die Temperatur höher als 100^0, oder beim Gefrieren durch die Schmelzwärme höher als 0^0 gebracht werden kann. — Zugleich aber zeigt sich bei der Verbrennung von Wasserstoff, dass selbst unter möglichst günstigen Umständen bei Weitem nicht die Temperatur erreicht wird, welche durch die vollständige Verbrennung erzielt werden müsste, wenn die ganze Verbrennungswärme des Wasserdampfes zur Erhitzung dienen würde. Der Grund dieser Erscheinung kann nur darin liegen, dass eben der Wasserdampf bei der hohen Verbrennungstemperatur nur theilweise unzersetzt bestehen, und sich deshalb auch nur theilweise bilden kann. Ein gewisser Bruchtheil des Wasserstoffs und Sauerstoffs bleibt in den ersten Momenten der Verbrennung unverändert, um sich erst nach und nach, während der Abkühlung oder in den kälteren Theilen der Flamme, zu vereinigen.

Die Temperaturerhöhung, welche durch die vollständige Verbrennung hervorgebracht werden könnte, lässt sich annähernd berechnen; dieselbe ist $t = Q/W$, wenn Q die Verbrennungswärme und W die Wärmecapacität des Systems bedeuten. Dabei ist vorausgesetzt, dass keine Energie zu

anderen Zwecken verloren geht (§. 424). Dieser Bedingung kann bei der Verbrennung in offener Flamme nur schwierig genügt werden, weil die entwickelte Wärme sich rasch zerstreut. Aber bei plötzlicher Verbrennung in einem abgeschlossenen Gefässe sollte man erwarten, dass momentan wenigstens die ganze Verbrennungswärme zur Temperaturerhöhung verwendet würde. Wie hoch in diesem Falle die Temperatur steigen könnte, soll berechnet werden. Die Bildungswärme des Wasserdampfes ist unter constantem Drucke bei 100° = 58,07, und bei constantem Volum in einem abgeschlossenen Gefässe = 58,07 — 0,74 = 57,23 Cal. Die Molecularwärme des Wasserdampfes bei constantem Volum zwischen 100 und 200° ist = 6,65 Cal. Beide Werthe nehmen aber mit steigender Temperatur zu und man kann nicht genau angeben, wie gross dieselben bis zu der hohen Verbrennungstemperatur geworden sind. Um eine angenäherte, aber keine zu grosse Zahl zu erhalten, nehmen wir an, dass die Verbrennungswärme constant sei ($Q = 57{,}23$) und setzen statt der Molecularwärme des Wasserdampfes die etwas grössere Wärmecapacität der Bestandtheile desselben (§. 444). Bei constantem Volum ist die Molecularwärme des Wasserstoffs = 4,82, des Sauerstoffs = 4,95, und folglich die Wärmecapacität eines Gemisches von einem Moleculargewicht Wasserstoff mit ½ Moleculargewicht Sauerstoff $W = 4{,}82 + \frac{1}{2} \times 4{,}95 = 7{,}29$ Cal. Wenn die Temperatur vor der Verbrennung 0° war, so ergiebt sich demnach als theoretisches Maximum der Verbrennungstemperatur in einem verschlossenen Gefässe:

$$t = \frac{57{,}23}{0{,}00729} = 7850^0.$$

Bei der Verbrennung an freier Luft unter constantem Drucke würde die Temperatur etwas niedriger sein, aber immerhin gegen 6000° erreichen müssen. Jede Beimischung von überschüssigem Wasserstoff oder Sauerstoff oder von einem dritten Gase, die mit erwärmt werden müssten, würde die erreichbare Temperatur gleichfalls herabdrücken. In reinem Knallgas könnte aber die durch vollständige Verbrennung zu erzielende Temperatur eher noch höher sein, als sie die Rechnung nach den gemachten Annahmen ergab.

Dagegen ergiebt sich nach Allem, was wir thatsächlich über die Temperatur wissen, welche durch Verbrennung von Wasserstoff wirklich erzeugt werden kann, dass dieselbe unter möglichst günstigen Umständen, wenn die rasche Zerstreuung der entwickelten Wärme thunlichst vermieden ist, kaum 3000° übersteigt; sie bleibt jedenfalls weit unter der Grenze, die durch vollständige Verbrennung erreicht werden könnte. Daraus folgt, dass die Verbrennung nicht sogleich vollständig sein kann.

Die wirkliche Verbrennungstemperatur könnte Aufschluss geben, wie viel Wasserdampf bei eben dieser Temperatur sich bilden kann. Nun ist freilich die Messung so hoher Temperaturen stets mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Aber man hat doch mit hinlänglicher Annäherung die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffknallgases in einem verschlossenen Gefässe ermitteln können, indem man den Druck der Gase im Momente der Verbrennung beobachtete. Der Druck steigt nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze bei constantem Volum proportional der absoluten Temperatur. War der Druck vor der Verbrennung

bei 0° ($T_0 = 273$) gleich P_0, so wird der Druck P nach der Erhitzung auf die Verbrennungstemperatur T durch die Gleichung bestimmt:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0}.$$

In Folge der Bildung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff würde sich aber das Volum unter constantem Drucke auf $^2/_3$ vermindern, und bei constantem Volum verkleinert sich in demselben Verhältnisse der Druck. Im Ganzen ist daher:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{2}{3}\frac{T}{T_0}.$$

Setzt man in diese Gleichung die oben für vollständige Verbrennung bei constantem Volum berechnete Temperatur ($t = 7850^0$) ein, so ergiebt sich:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{2}{3} \cdot \frac{7850 + 273}{273} = 19,8,$$

d. h. der Druck müsste durch die vollständige Verbrennung auf 19,8 Atmosphären gesteigert werden, wenn das Knallgas vor der Verbrennung bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre stand. Nun hat aber die Beobachtung ergeben, dass in einem Gefässe, in welchem durch den elektrischen Funken reines Wasserstoffknallgas in seiner ganzen Masse möglichst gleichzeitig entzündet wird, der Druck nicht so hoch steigt, dass derselbe ein Ventil zu öffnen vermag, auf welchem ein Gegendruck von mehr als 9,8 Atmosphären lastet. Daraus folgt wieder, dass die Temperatur von 7850° nicht erreicht und die Verbrennung nicht vollständig sein kann. Um die wirkliche Verbrennungstemperatur, welche den Druck von 9,8 Atmosphären hervorzubringen vermag, berechnen zu können, müsste bekannt sein, wie viel Wasserdampf sich gebildet hat. Wenn nur der $x$te Theil des Wasserstoffs verbrennt, so vermindert sich dadurch der Druck, abgesehen von der Temperaturerhöhung, im Verhältniss von $3 : 2x + 3(1 - x)$ oder von $3 : 3 - x$; wenn daher P' der beobachtete Druck und t' die wirkliche Verbrennungstemperatur bedeuten, so ist jetzt:

$$\frac{P'}{P_0} = \frac{3 - x}{3} \cdot \frac{t' + 273}{273}.$$

Da $P' : P_0 = 9,8$ gefunden wurde, und da x zwischen 0 und 1 liegen muss, so ergiebt sich hieraus t' zwischen 2402 und 3740°. Genauer könnte t' und zugleich auch x nur dann bestimmt werden, wenn man die Wärmecapacität des Gasgemisches bis zu der Verbrennungstemperatur kennte. Annähernd darf man aber voraussetzen, dass die Wärmecapacität durch die Umwandlung von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasserdampf nicht geändert werde (§. 444). In diesem Falle ist $t' = xQ/W = xt$, wenn t die oben für vollständige Verbrennung berechnete Temperaturerhöhung ($t = 7850^0$) bedeutet. Es ergiebt sich daher:

$$\frac{P'}{P_0} = \frac{3 - x}{3} \cdot \frac{tx + 273}{273}.$$

Aus dieser quadratischen Gleichung findet man $x = 0,345$, und $t' = xt = 0,345 \cdot 7850^0 = 2708^0$. Es verbrennt also momentan nur etwa ein Drittel des Wasserstoffs, während die Temperatur bis auf 2708° steigt. —

Bei einem anderen Versuche war dem verbrennenden Knallgase auf je ein Volum 1,89 Vol. Stickstoff beigemischt, der mit erwärmt werden musste. Die Wärmecapacität des Systems wurde dadurch $7{,}29 + 1{,}89 \times 4{,}83 = 16{,}42$ Cal. Die Verbrennungswärme blieb ungeändert, und die Temperatur könnte daher bei vollständiger Verbrennung höchstens

$$t = \frac{57{,}23}{0{,}01642} = 3485^0$$

werden. Der Druck stieg jedoch in dieser Mischung nur auf 7,49 Atmosphären, und daraus berechnet sich in derselben Weise wie vorher, dass die wirkliche Verbrennungstemperatur nur etwa 1925^0 betragen haben kann, und dass 0,545 des Wasserstoffs verbrannte. Es zeigt sich also wieder, dass nur ein Theil des Wasserstoffs verbrennen kann. Aber die Menge des gebildeten Wasserdampfes ist bei der niedrigeren Temperatur grösser als bei der höheren Verbrennungstemperatur des reinen Knallgases. Die partielle Zersetzung des Wasserdampfes, die von 1000^0 an nachzuweisen ist, steigert sich demnach mit wachsender Temperatur, bis sie gegen 3000^0 zwei Drittel der ganzen Masse ergriffen hat, und wahrscheinlich bei höheren Temperaturen noch weiter.

Ganz entsprechende Beobachtungen sind über die Verbrennungstemperatur des Kohlenoxyds angestellt worden. Kohlenoxyd und Sauerstoff verbinden sich bei Temperaturen zwischen 1000^0 und 3000^0 nur theilweise zu Kohlendioxyd, um so weniger, je höher die Temperatur während der Verbrennung steigt. Da Wasserdampf und Kohlendioxyd die Verbrennungsproducte der gewöhnlichen Brennmaterialien sind, so muss man annehmen, dass die durch Verbrennung zu erzielende Temperatur immer durch eine beginnende Dissociation jener Producte begrenzt sei, und dass niemals diejenige Temperatur erreicht wird, welche bei vollständiger Verbrennung durch die gesammte Verbrennungswärme erzeugt werden könnte.

525. Die partielle mit der Temperatur fortschreitende Zersetzung eines Dampfes muss sich an der Dampfdichte oder an dem Normalvolumgewicht bemerklich machen, sobald dieselbe grösseren Betrag erreicht, und wenn die Dampfdichten bekannt sind, so kann daraus der Grad der Dissociation bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden. Nach dem Avogadro'schen Gesetze erfüllen die Moleculargewichte aller gasförmigen Stoffe unter gleichen Umständen gleichen Raum, nämlich ein Normalvolum (§. 122). Wenn nun ein Molecül einer Verbindung sich in n Molecüle irgend welcher Bestandtheile zersetzt, so wird das gesammte Volum n mal grösser, und das Gewicht eines Normalvolums folglich n mal kleiner. Wenn aber nur ein Bruchtheil z der ganzen Gasmasse zersetzt wird, so vergrössert sich das Volum im Verhältnisse von $1 : nz + (1 - z)$, und das Gewicht eines Volums nimmt in dem umgekehrten Verhältnisse ab. Bedeutet daher M das Gewicht eines Normalvolums der unzersetzten Verbindung, welches gemäss dem Avogadro'schen Gesetze gleich dem Moleculargewichte ist, und m das Gewicht desselben Volums bei partieller Zersetzung, so ist:

$$\frac{m}{M} = \frac{1}{nz + (1 - z)} = \frac{1}{1 + (n - 1)z}.$$

In demselben Verhältnisse muss auch die Dampfdichte durch die Zersetzung alterirt werden, da dieselbe dem Normalvolumgewicht proportional ist.

Die Dampfdichte des Wassers ist bei den hohen Temperaturen, bei welchen die Zersetzung merklich wird, nicht bestimmt. Aber durch eine partielle mit der Temperatur fortschreitende Zersetzung ist früher schon (§. 139) die veränderliche Dampfdichte gewisser Verbindungen und die Abweichungen derselben von dem Avogadro'schen Gesetze erklärt worden, z. B. der Schwefelsäure, des Phosphorpentachlorids, des Amylen-Bromwasserstoffs etc. Es wurden auch die verschiedenartigen Beobachtungen angeführt, welche beweisen, dass Zersetzung die Ursache des eigenthümlichen Verhaltens jener Verbindungen sei. Man kann daher die aufgestellte Formel anwenden, um aus den beobachteten Volumgewichten den Grad der Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen und den Verlauf der Zersetzung mit steigender Temperatur kennen zu lernen. Bei der Zersetzung aller in Betracht kommenden Verbindungen entstehen zwei Molecüle aus je einem; es ist $n = 2$ zu setzen. Man hat daher:

$$\frac{m}{M} = \frac{1}{1 + (2 - 1)z} = \frac{1}{1 + z}.$$

Für $z = 1$, d. h. bei vollständiger Zersetzung wird $\frac{m}{M} = {}^1/_2$ oder $m = {}^1/_2 M$; die beobachteten Volumgewichte müssen sich also zwischen M und ${}^1/_2 M$ bewegen, wenn Zersetzung die Ursache der Veränderlichkeit ist. Der Grad der Zersetzung ist $z = \frac{M - m}{m}$.

Für Schwefelsäure wäre $M = 98$. Gefunden wurde z. B. $m = 48,8$ bei 416^0 und $m = 48,6$ bei 489^0. Beide Werthe sind nahe gleich ${}^1/_2 M$; sie zeigen an, dass über 416^0 die Schwefelsäure vollständig in SO_3 und H_2O zersetzt ist. Aber bei 345^0 findet man $m = 64,7$, woraus sich $z = 0,51$ ergiebt. Bei 345^0 hat demnach die Zersetzung nur etwa die Hälfte des Schwefelsäuredampfes ergriffen. Bei noch niedrigeren Temperaturen kann die Dampfdichte der Schwefelsäure unter gewöhnlichem Drucke nicht gemessen werden wegen der Nähe des Siedepunktes. Man weiss aber, dass die Schwefelsäure beim Verdampfen schon theilweise zersetzt wird. — Aehnliches findet man an dem Phosphorpentachlorid. Bei 300^0 ergiebt sich $m = 105$. Die Zersetzung in PCl_3 und Cl_2 ist demnach sehr nahe vollständig, da das Volumgewicht der unzersetzten Verbindung $M = 208,5$, der vollständig zersetzten Verbindung $m = {}^1/_2 M = 104,2$ sein sollte. Bei 182^0, d. h. etwa 20^0 über dem Siedepunkte, ist $m = 147$, woraus $z = 0,42$. Die Zersetzung ist hier partiell; sie hat aber schon vier Zehntel der ganzen Dampfmenge ergriffen.

Ganz vollständig kann man den Verlauf der Zersetzung an dem Bromwasserstoff-Amylen überschauen. Diese Verbindung siedet bei 113^0. Die gefundenen Volumgewichte kommen aber bis gegen 170^0 dem Volumgewichte der unzersetzten Verbindung, $M = 151$, sehr nahe. Ueber 170^0 macht sich dagegen die fortschreitende Zersetzung deutlich bemerkbar; die beobachteten Volumgewichte m werden kleiner, bis dieselben gegen 360^0 den Grenzwerth $m = {}^1/_2 M$ erreicht haben, welcher vollständige Zersetzung anzeigt. Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Volumgewichte in

dem Temperaturintervall, welches die Zersetzung umfasst, und daneben den Grad der Zersetzung z des Bromwasserstoff-Amylens.

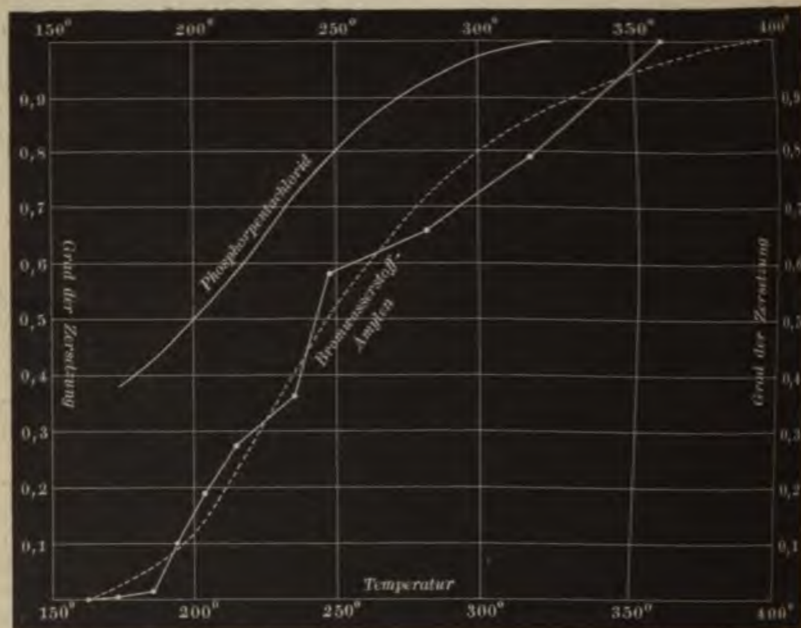
Temperatur t	Volumgewicht m	Grad der Zersetzung z
154	152	0
163	151	0
172	150	0,006
184	148	0,02
194	137	0,10
205	127	0,19
215	119	0,27
236	111	0,36
248	95	0,58
283	90	0,66
317	85	0,78
360	75	1,00

Man erkennt an diesen Zahlen, dass die Zersetzung gegen die Mitte des ganzen Temperaturintervalls am raschesten zunimmt, während dieselbe am Anfange und gegen das Ende hin für gleiche Temperaturerhöhung langsamer wächst. Der eigenthümliche Verlauf der Zersetzung wird übersichtlicher, wenn man denselben graphisch darstellt. In der folgenden Zeichnung (S. 674) bedeuten zu diesem Zwecke die Abscissen Temperaturen, und die Ordinaten der eingezeichneten Curven den Grad der Zersetzung z für die zugehörige Temperatur. Die Punkte stellen nach obiger Tabelle die aus den beobachteten Volumgewichten berechneten Dissociationsgrade des Bromwasserstoff-Amylens dar. Die gebrochene Linie, welche die Punkte verbindet, zeigt daher ungefähr den Verlauf der Zersetzung mit steigender Temperatur, jedoch durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler entstellt. In Wahrheit wächst die Zersetzung jedenfalls stetig mit der Temperatur und der wahrscheinliche Verlauf derselben wird besser durch die gestrichelte Curve von S förmiger Gestalt angedeutet, welche zwischen den Punkten stetig gekrümmt hindurchläuft.

Aus der Form dieser Curve ersieht man unmittelbar, dass die Zersetzung am schnellsten verläuft in der Nähe derjenigen Temperatur, bei welcher dieselbe halbvollendet ist (bei dem Volumgewichte $m = \frac{1}{2} M$), etwa von 225° bis 275°, während die Zersetzung 3 bis 7 Zehntel des Dampfes ergreift. In diesem Temperaturintervall steigt die Zersetzungscurve am steilsten an; gegen den Anfang und das Ende hin verflacht sich dieselbe und nähert sich asymptotisch den Grenzwerthen $z = 0$ und $z = 1$. Wo die Zersetzung genau anfängt und aufhört, kann man aus den Dampfdichtebestimmungen nicht entnehmen, weil die unvermeidlichen Beobachtungsfehler grösser sind, als die Unterschiede der Dampfdichte, welche

durch kleine Anfänge von Zersetzung oder durch kleine Mengen noch unzersetzter Verbindung hervorgebracht werden können.

In der Zeichnung ist durch die ausgezogene Curve auch der Verlauf der Zersetzung für das Phosphorpentachlorid angegeben, soweit derselbe den beobachteten Volumgewichten entnommen werden kann. Das dargestellte Curvenstück hat deutlich dieselbe Gestalt, wie der entsprechende obere Theil der Zersetzungscurve des Bromwasserstoff-Amylens. Die Zersetzung des Phosphorpentachlorids verläuft danach



gleichfalls am raschesten in der Nähe der Temperatur, bei welcher sie etwa halb vollendet ist, d. h. in der Nähe von 200°.

Dieselbe Erscheinung wiederholt sich in allen bekannten Fällen von Dissociation gasförmiger Stoffe in gasförmige Bestandtheile. Das Stickstoffperoxyd z. B. zeigt veränderliche Dampfdichte, welche durch eine fortschreitende Zersetzung der Molecüle N_2O_4 in $2\,NO_2$ erklärt wird. Die Veränderlichkeit der Dichte ist von 26° bis über 130° verfolgt; bei ersterer Temperatur hat die Zersetzung bereits begonnen, bei letzterer scheint sie vollendet. Die Zunahme ist am stärksten zwischen 50 und 70°, wo die Zersetzung 4 bis 6 Zehntel beträgt. Von 20 zu 20° ergiebt sich das Volumgewicht und der Grad der Zersetzung wie folgt:

Stickstoffperoxyd ($N_2O_4 = 92$)			
Temperatur	Volumgewicht m	Grad der Zersetzung z	Zunahme der Zersetzung für je 20°
30°	77	0,20	
50°	65	0,41	0,21
70°	56	0,64	0,23
90°	50	0,84	0,20
110°	47	0,96	0,12
130°	46	1,00	0,04

Auch die Dampfdichte des Jods nimmt in höherer Temperatur, über 600°, allmälig ab, höchst wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung des Jodmolecüls J_2 in 2J. Nach einer Beobachtungsreihe ändert sich das Volumgewicht und der Grad der Zersetzung von 100 zu 100° bis gegen 1500° etwa in folgender Weise:

Joddampf ($J_2 = 254$)			
Temperatur	Volumgewicht m	Grad der Zersetzung z	Zunahme der Zersetzung für je 100°
700°	243	0,05	
800°	237	0,07	0,02
900°	229	0,11	0,04
1000°	211	0,20	0,09
1100°	194	0,31	0,11
1200°	178	0,43	0,12
1300°	163	0,56	0,13
1400°	152	0,68	0,12
1500°	143	0,77	0,09

Das Volumgewicht des unzersetzten Joddampfes ist 254; bei vollständiger Zersetzung in 2J würde daher schliesslich das Volumgewicht $\frac{1}{2} M = 127$ erreicht werden. Das Ende der Zersetzung ist jedoch unter vergleichbaren Umständen nicht beobachtet. Die angeführten Zahlen entsprechen aber völlig dem unteren Theil der Zersetzungscurve des Bromwasserstoff-Amylens. Die Zersetzung wird mit zunehmender Temperatur rascher und rascher, bis sie die Hälfte überschritten hat.

Man darf nach diesen Beobachtungen annehmen, dass die Dissociation gasförmiger Stoffe in gasförmige Bestandtheile immer den eigenthümlichen Verlauf nimmt, welcher durch die S-förmige Gestalt der Zersetzungscurve versinnlicht wird. Wie man sich über diese Gestalt Rechenschaft geben kann, wird weiter unten besprochen werden (§. 537).

526. Einfachere Erscheinungen als bei der Dissociation von Dämpfen zeigen sich, wenn feste Körper durch die Wirkung der Wärme in gasförmige Bestandtheile zerlegt werden. Eine grosse Aehnlichkeit mit der Verdampfung tritt dabei unmittelbar und deutlich hervor. Die Zersetzung kann aufgehalten werden durch einen gewissen Partialdruck der gasförmigen Bestandtheile über dem dissociationsfähigen festen Körper, welcher Druck um so grösser sein muss, je höher die Temperatur steigt. Dieser Druck entspricht genau der Dampfspannung und wird demgemäss Dissociationsspannung oder Dissociationstension genannt.

Der einfachste Fall, welcher zunächst näher betrachtet werden soll, ist der, dass durch Dissociation eines festen Körpers nur ein gasförmiger neben festen Bestandtheilen entsteht. Ein Beispiel dieser Art giebt die Zersetzung des Calciumcarbonats in Kalk und Kohlendioxyd. Diese Zersetzung wird durch hinreichend grossen Druck des gasförmigen Kohlendioxyds verhindert; in einem fest verschlossenen Gefässe kann sogar das Calciumcarbonat unzersetzt geschmolzen werden. Die nähere Untersuchung hat bewiesen, dass es bei genügend hoher Temperatur einzig und allein von dem Druck des Kohlendioxyds über den festen Körpern abhängt, ob das Carbonat zersetzt wird, oder ob sich Kohlendioxyd und Calciumoxyd verbinden. Ueber einem Gemenge von Calciumoxyd und Carbonat stellt sich durch Zersetzung oder durch Verbindung stets eine ganz bestimmte Spannung des Kohlendioxyds her, deren Betrag von der herrschenden Temperatur abhängig ist, wie die Spannung eines Dampfes in Berührung mit seiner Flüssigkeit. Diese Dissociationsspannung beträgt für das Kohlendioxyd über Calciumcarbonat bei dem Siedepunkt des Zinks (930°) etwa 520 mm, bei dem Siedepunkt des Cadmiums (circa 740°) etwa 85 mm; bei dem Siedepunkt des Schwefels (440°) ist dieselbe noch unmerklich. In einem begrenzten Raume wächst daher die Spannung des Kohlendioxyds allmälig mit steigender Temperatur, indem sich mehr und mehr von dem Carbonate zersetzt. Bei langsamer Abkühlung vereinigt sich das Gas wieder mit dem Calciumoxyd zu Carbonat. Die Wiedervereinigung erfordert freilich eine gewisse Zeit; die Dissociationsspannung folgt den Schwankungen der Temperatur nicht so rasch wie die Dampfspannung über einer Flüssigkeit. Bei rascher Abkühlung kann daher ein Theil des Kohlendioxyds und des Calciumoxyds unverbunden bleiben. Denn die Bestandtheile des Calciumcarbonats erlangen, wie auch die Bestandtheile des Wassers und anderer dissociationsfähiger Stoffe, die Fähigkeit sich direct zu verbinden erst bei den hohen Temperaturen, bei welchen unter geeigneten Umständen auch Zersetzung möglich ist (vergl. §. 534).

Wie in hoher Temperatur das Calciumcarbonat, so verhalten sich bei gewöhnlichen Temperaturen schon die Krystallwasserverbindungen. Es ist bekannt, dass der Verlust des Krystallwassers durch Verwittern in einem trockenen Raume beschleunigt, bei Gegenwart von Wasserdampf dagegen verzögert oder verhindert wird. Man kann auch durch einfache Beobachtungen nachweisen, dass das Krystallwasser beim Erhitzen abgegeben, beim Abkühlen wieder aufgenommen wird. Erhitzt man z. B. einen Krystall des Kobaltchlorürhydrats, $CoCl_2 + 2H_2O$, in einer zugeschmolzenen luftleeren Glasröhre, so sieht man die rosenrothe Farbe des Hydrats in die blau-violette des wasserfreien Kobaltchlorürs

gehen, während sich Wassertropfen in den kälteren Theilen der Röhre ensiren. Kühlt man darauf die ganze Röhre ab, so wird das Salz er rosenroth und gleichzeitig verschwindet der Wasserbeschlag. Die stallwasserverbindung wird wieder hergestellt.

Aber die Spannung des Wasserdampfes genau zu bestimmen, welche Dissociation eines krystallwasserhaltigen Salzes bei gegebener Temtur begrenzt, ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil es sehr e dauert, bis sich ein constanter Gleichgewichtszustand herstellt. Doch sich mit Bestimmtheit sagen, dass eine Maximalspannung existirt, welche hinaus das Salz kein Wasser abgeben kann. Auch nehmen theilweise zersetzten Krystallwasserverbindungen stets gesättigten serdampf auf; die Dissociationsspannung ist also stets kleiner als die pfspannung des flüssigen Wassers. Mit steigender Temperatur wächst Spannung des Wasserdampfes über den Krystallwasserverbindungen anz ähnlicher Weise wie über reinem flüssigem Wasser. Die folgende mmenstellung zeigt, wie gross ungefähr die Dissociationsspannung der rate des Magnesiumsulfats, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, und des Kupfersulfats, $O_4 + 5\,H_2O$, im Vergleich zu der Dampfspannung des reinen Wassers verschiedenen Temperaturen ist.

Temperatur	Spannung des Wasserdampfes über		
	$CuSO_4 + 5\,H_2O$	$MgSO_4 + 7\,H_2O$	Wasser
20°	6,0 mm	—	17,4 mm
30	11,6	27,0 mm	31,5
40	22,4	47,2	54,9
50	42,0	75,7	92,0
60	—	122,5	148,9
70	—	186,0	233,3
78	234	—	327,0
80	—	276	354,9
99,5	648	—	746,5

gleicher Temperatur ist demnach die Spannung des Wasserdampfes dem Kupfervitriol immer kleiner als über dem Bittersalz und über en Salzen kleiner als über dem Wasser.

Von den relativen Mengen des dissociationsfähigen festen Körpers des festen Zersetzungsproductes ist die Dissociationsspannung in den achteten Fällen unabhängig. Der Druck des Kohlendioxyds fand gleich gross (520 mm bei circa 930°) über reinem Calciumcarbonat kspath), von welchem höchstens ein Zehntel zersetzt war, und über em Aetzkalk, von welchem sich etwa ein Zwanzigstel mit Kohlene sättigen konnte.

Dasselbe gilt von der Dissociationsspannung des Wasserdampfes über stallwasserverbindungen, jedoch mit einer bemerkenswerthen Beschräng. Man weiss, dass manche Salze unter veränderten Umständen mit chiedenem Wassergehalte krystallisiren können, und die calorimetri-

schen Beobachtungen haben ferner ergeben (§. 453), dass nur ausnahmsweise alles Krystallwasser mit gleich grosser Wärmeentwickelung gebunden wird. Dem entsprechend zeigt sich, dass verschiedenen Wässerungsstufen ungleiche Dissociationsspannung zukommen kann. Die Spannung des Wasserdampfes über Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$, beträgt z. B. nach obiger Tabelle bei 50° 42 mm; diese Spannung stellt sich durch Zersetzung neuer Mengen des Salzes immer wieder her, wenn man Wasserdampf hinwegnimmt, bis der Rückstand die Zusammensetzung $CuSO_4 + 3H_2O$ hat; von dieser Grenze an findet man die Spannung bei gleicher Temperatur beträchtlich kleiner (28,3 mm bei 50°); aber bei Entziehung weiterer Wassermengen erhält sich die Spannung wieder auf gleicher Höhe. Die Verbindung $CuSO_4 + 3H_2O$ hat demnach geringere Dissociationsspannung als die Verbindung $CuSO_4 + 5H_2O$. Es mag dazu bemerkt sein, dass die Hydratationswärme des Kupfersulfats für das erste Moleculargewicht Wasser 6,46, für das zweite und dritte je 3,25, für das vierte 2,18 und für das fünfte 3,41 Cal. beträgt. Die Unterschiede der Hydratationswärme scheinen danach nicht unmittelbar mit den Unterschieden der Dissociationsspannung zu correspondiren. — Dagegen findet man gewöhnlich verschiedene Dissociationsspannung bei allen denjenigen verschiedenen Hydraten eines Salzes, welche aus Lösungen krystallisirt erhalten werden können. Das Natriumphosphat, Na_2HPO, z. B. krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $12H_2O$, über 31° jedoch mit $7H_2O$. Die Spannung des Wasserdampfes ist über jedem dieser Hydrate constant, so lange der Wassergehalt nicht $7H_2O$ überschreitet. Ueber dem wasserreicheren Hydrate ist dieselbe aber bei gleicher Temperatur stets grösser als über dem wasserärmeren. Es fanden sich z. B. folgende Spannungen über dem Natriumphosphat:

	mit $7-12H_2O$	mit weniger als $7H_2O$
bei 12,3°	7,4 mm	4,8 mm
„ 20,7°	14,1 „	9,4 „
„ 31,5°	30,2 „	21,3 „

Die Beobachtungen über die Dissociation des Calciumcarbonats und der Krystallwasserverbindungen sind indessen alle wegen mannigfacher Schwierigkeiten noch wenig sicher und zuverlässig. Bestimmter und schärfer lassen sich die Eigenthümlichkeiten der betrachteten Classe von Dissociationserscheinungen an den Verbindungen verschiedener Metallsalze mit Ammoniak verfolgen. Die Spannung des Ammoniaks über diesen Verbindungen folgt zwar auch nur langsam den Schwankungen der Temperatur; aber dieselbe ist bei gewöhnlichen Temperaturen, welche sich hinreichend lange constant halten lassen, gross genug, um genau gemessen werden zu können. Man kann daher mit aller Deutlichkeit bestätigen, was an anderen Verbindungen etwa zweifelhaft bleibt. Das Chlorsilber z. B. bildet mit Ammoniak zwei Verbindungen, so viel bekannt, von welchen die eine, $2AgCl + 3NH_3$ (auf $100 AgCl : 17,77 NH_3$), halb so viel Ammoniak enthält als die andere, $AgCl + 3NH_3$ (auf $100 AgCl : 35,54 NH_3$). Ueber beiden Verbindungsstufen ist die Spannung des Ammoniaks wesentlich verschieden; sie erreicht Atmosphärendruck über der ersteren bei etwa 69°, über der zweiten schon bei 20°. Für andere Temperaturen ergaben sich die Dissociationsspannungen z. B.:

	über $2 AgCl + 3 NH_3$	$AgCl + 3 NH_3$
bei 8⁰	24,9 mm	432 mm
„ 12⁰	31,9 „	520 „
„ 16⁰	40,9 „	653 „
„ 20⁰	52,6 „	793 „
„ 30⁰	— „	1540 „
„ 50⁰	430 „	— „
„ 70⁰	820 „	— „

Stellt man in dem Gefässe, welches die Verbindungen enthält, durch Zulassen oder Wegnehmen von Ammoniak einen beliebigen Druck her, so wird durch Zersetzung oder Verbindung immer wieder diejenige Spannung erzeugt, welche der gerade in theilweiser Sättigung vorhandenen Verbindungsstufe zukommt. Wenn man z. B. bei 20⁰ zu reinem Chlorsilber Ammoniakgas bringt, bis der Druck desselben etwa eine Atmosphäre erreicht, so wird das Gas absorbirt, bis der Druck nur noch 52,6 mm beträgt, und zu derselben Grenze sinkt der Duck immer wieder herab, wenn neue Mengen Ammoniak zutreten, bis alles Chlorsilber in die Verbindung $2 AgCl + 3 NH_3$ umgewandelt ist. Vermehrt man jetzt die Menge des Ammoniaks noch weiter, so bleibt der dadurch hergestellte Druck unverändert, so lange derselbe nicht 793 mm übersteigt. Bei diesem letzteren Drucke beginnt die zweite Verbindungsstufe $AgCl + 3 NH_3$ sich zu bilden, und so lange nicht alles Chlorsilber bis zu dieser Stufe gesättigt ist, bleibt der Druck des Ammoniaks nicht dauernd grösser als 793 mm. Entfernt man umgekehrt Ammoniak, um dessen Druck zu verkleinern, so steigt die Spannung bei 20⁰ stets wieder auf 793 mm, bis die eine Hälfte des Ammoniaks der Verbindung $AgCl + 3 NH_3$ entlassen ist. Die andere Hälfte beginnt aber erst zu entweichen, wenn der Druck unter 52,6 mm sinkt, und auf diese Grösse kehrt die Spannung immer wieder zurück, bis alles Ammoniak von dem Chlorsilber getrennt ist.

Von der relativen Menge der in Dissociation begriffenen Verbindungsstufe oder des festen Bestandtheils derselben zeigt sich die Dissociationsspannung in den weitesten Grenzen völlig unabhängig. Die Spannung des Ammoniaks fand sich z. B. genau ebenso gross über reinem Chlorsilber, von welchem etwa ein Vierhundertstel mit Ammoniak verbunden war, wie über der gleichen Menge Chlorsilber, als dieselbe zu mehr als neun Zehntel in die Verbindung $2 AgCl + 3 NH_3$ umgewandelt war.

Die Beobachtung lehrt also, dass die Dissociation eines festen Körpers, der in einen gasförmigen Bestandtheil und ausserdem in feste Producte zerlegt wird, beginnt und fortschreitet, sobald der Druck des gasförmigen Bestandtheils über dem in Zersetzung begriffenen Körper eine gewisse Grenze nicht erreicht. Der Grenzdruck, welcher die Dissociation aufhält, oder die sogenannte Dissociationsspannung, ist von dem Grade der Zersetzung unabhängig, sofern nicht verschiedene Verbindungsstufen in Betracht kommen; derselbe wächst aber mit steigender Temperatur. In einem abgeschlossenen Raume zersetzt sich daher im Allgemeinen bei constanter Temperatur nur ein Theil der Verbindung, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. Durch Aenderung der Temperatur bei constantem Druck oder durch Druckänderung bei constanter Temperatur kann man nach Willkür Verbindung oder Zersetzung hervorrufen.

527. Ein anderer näher zu betrachtender Fall ist der, dass durch Dissociation eines festen (oder auch eines flüssigen) Körpers **ausschliesslich gasförmige** Producte entstehen. Es gleicht dieser Vorgang in der äusseren Erscheinung noch mehr der Verdampfung als in dem vorher besprochenen Falle. Die Verflüchtigung des Salmiaks, des Ammoniumcarbaminats, des Ammoniumsulfids etc. ist in der That lange für einfache Verdampfung gehalten worden, bis man durch die **abnorme Dampfdichte** darauf aufmerksam wurde, dass die vermeintlichen Dämpfe in Wahrheit **Gemische gasförmiger Zersetzungsproducte** seien. Wie man in den angeführten und anderen Beispielen den Nachweis führen konnte, dass der Uebergang in den Gaszustand von Zersetzung begleitet sei, ist schon erwähnt worden (§§. 163 ff., 525). Aus der Dampfdichte selbst konnte man lernen, dass die Zersetzung in den jetzt betrachteten Fällen sogleich **vollständig** ist, anders als z. B. bei der Verdampfung des Phosphorpentachlorids oder der Schwefelsäure (vergl. §. 525). Die Molecüle des Salmiaks, NH_4Cl, des Ammoniumsulfhydrats, NH_4SH, des Chloralhydrats, $C_2HCl_3O + H_2O$, zerlegen sich in je **zwei** Molecüle ihrer Bestandtheile und das Volumgewicht derselben findet sich dem entsprechend genau **halb so gross**, als man für die unzersetzte Verbindung erwarten müsste. Die Molecüle des Ammoniumsulfids, $(NH_4)_2S$, oder des Ammoniumcarbaminats, $N_2H_6CO_2$, spalten sich in je **drei** Molecüle; ihr Volumgewicht wird genau ein **Drittel** des Normalen.

Wenn das Gemisch der gasförmigen Zersetzungsproducte eines der betrachteten dissociationsfähigen Körper bei constantem Druck hinlänglich abgekühlt wird, oder wenn bei constanter Temperatur der Druck des Gasgemisches hinlänglich erhöht wird, so **vereinigen sich die Bestandtheile wieder zu dem ursprünglichen festen Körper**. Bei jeder Temperatur kann in dem Gemisch der Zersetzungsproducte ein gewisser **Grenzdruck** nicht überschritten werden, ohne dass Verbindung erfolgt. Wenn aber dieses Gemisch über dem dissociationsfähigen Körper nicht mindestens einen Grenzdruck besitzt, so tritt stets Zersetzung ein. In einem abgeschlossenen Raume stellt sich daher im Allgemeinen durch Verbindung oder durch Zersetzung derjenige Grenzdruck her, welcher der herrschenden Temperatur entspricht. Wenn dies geschehen, besteht **Gleichgewicht**, es bleibt das Gemisch der gasförmigen Zersetzungsproducte in Berührung mit dem Rest des dissociationsfähigen festen Körpers unverändert. Man hat den **Grenzdruck des Gemisches der gasförmigen Zersetzungsproducte**, welchen die Temperatur des festen Körpers eben aufrecht zu erhalten vermag, gewöhnlich als **Dissociationsspannung** bezeichnet, da derselbe ebenso gut der Dampfspannung entspricht, wie der Grenzdruck in dem vorher betrachteten Falle eines einzigen gasförmigen Zersetzungsproductes.

Die Dissociationsspannung wächst auch hier in ganz derselben Weise mit der Temperatur wie die Dampfspannung. Für gleich grosse Temperaturerhöhung nimmt die Spannung um so mehr zu, je höher die Temperatur gestiegen ist. Man findet z. B. die Dissociationsspannung des Salmiaks ungefähr

bei	297°	[illegible]	[illegible]	350°
gleich	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] mm.

Etwas unterhalb 340⁰ sublimirt der Salmiak unter Atmosphärendruck. — Die Dissociationsspannung des Ammoniumhydrosulfids und des Ammoniumcarbaminats hat sich bei Temperaturen zwischen 0 und 60⁰ wie folgt ergeben:

	NH_4SH	$N_2H_6CO_2$
0⁰	—	12,4 mm
10	180 mm	29,8 „
20	366 „	62,4 „
30	661 „	124 „
40	1206 „	248 „
50	—	470 „
60	—	770 „

Auch an diesen Zahlen sieht man die Dissociationsspannung mit steigender Temperatur wachsen, aber rascher als die Temperatur, wie bei der einfachen Verdampfung.

So gross nun aber auch die Aehnlichkeit zwischen der Dissociation in den zuletzt betrachteten Beispielen und zwischen der Verdampfung der äusseren Erscheinung nach ist, so bedeutsam ist der eine Unterschied, dass die Dissociationsspannung nicht durch ein einfaches Gas, sondern durch ein Gemisch mehrerer gasförmiger Zersetzungsproducte hervorgebracht wird. Es ist klar, dass einer der Bestandtheile dieses Gemisches allein die Dissociation nicht aufhalten kann. Man kann aber die Frage aufwerfen, was geschieht, wenn man einen Ueberschuss eines der Zersetzungsproducte zu dem Gemische bringt, welches aus dem dissociationsfähigen Körper entsteht und sich über demselben im Gleichgewicht befindet. Diese Frage ist ausführlich studirt und durch Aufstellung einfacher gesetzmässiger Beziehungen zwischen den Partialdrucken der Bestandtheile beantwortet worden.

Man kann zunächst unmittelbar beobachten, dass durch einen Ueberschuss eines der Bestandtheile der Partialdruck des anderen Bestandtheils herabgedrückt wird. In einem indifferenten Gase ergiebt sich nämlich die Dissociationsspannung, wie auch die Dampfspannung, ebenso gross als bei gleicher Temperatur im luftleeren Raume. Bringt man daher einen der betrachteten festen Körper, z. B. Ammoniumcarbaminat, in einen durch Quecksilber abgesperrten luftleeren Raum und lässt, nachdem sich Gleichgewicht hergestellt hat, ein indifferentes Gas, z. B. atmosphärische Luft, hinzutreten, so muss sich eine neue Menge des festen Körpers dissociiren, da die vorhandene Menge der Zersetzungsproducte nicht mehr ausreicht, um das vergrösserte Volum zu sättigen. In der That sieht man noch einige Zeit nach dem Zutritt der Luft das Volum sich vergrössern, weil die Zersetzung verhältnissmässig langsam vor sich geht. Nachdem wieder Gleichgewicht eingetreten ist, findet man den gesammten Druck in dem Gasgemenge gleich der Dissociationsspannung für die herrschende Temperatur plus dem Druck, welchen das beigemischte Gas für sich allein in demselben Raume bei der gleichen Temperatur ausüben würde. Bringt man dagegen statt der Luft einen der Bestandtheile des dissociationsfähigen Körpers, in dem Falle des Ammoniumcarbaminats z. B. Kohlendioxyd, in geeigneter Menge hinzu, so beobachtet man, dass das Gesammtvolum sich nachträglich vermindert. Es findet also in diesem Falle

nicht weitere Zersetzung, sondern **Rückbildung des festen Körpers** statt.

Der Partialdruck des zweiten Bestandtheils muss durch diese Rückbildung kleiner werden als derselbe ursprünglich war, und wenn man nach eingetretenem Gleichgewicht den Gesammtdruck misst und davon den Druck abzieht, welchen der überschüssige Bestandtheil für sich allein in demselben Raume bei gleicher Temperatur ausüben würde, so bleibt für die Dissociationsspannung stets ein **kleinerer Werth** übrig, als der herrschenden Temperatur in Abwesenheit überschüssiger Zersetzungsproducte entsprechen würde. Bei 22° ist z. B. die Dissociationsspannung des **Ammoniumsulfhydrosulfids** gleich 410 mm, im luftleeren Raume wie in einem indifferenten Gase. Wird aber die Verbindung in einen Raum gebracht, in welchem schon so viel **Schwefelwasserstoff** enthalten ist, dass der Druck desselben für sich allein bei der gleichen Temperatur 96 mm beträgt, so steigt der **Gesammtdruck** in Folge der Dissociation des Sulfids nur bis auf 415 mm. Die **Dissociationsspannung** des Sulfids ist daher durch die Gegenwart des überschüssigen Schwefelwasserstoffs vermindert; sie beträgt nur noch 415 — 96 = 319 mm, statt 410 mm wie vorher. — Bei grösserem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wird die Dissociationsspannung noch mehr herabgedrückt. Es ergab z. B. eine andere Beobachtung bei derselben Temperatur:

Druck des überschüssigen Schwefelwasserstoffs $P = 342$ mm
Beobachteter Gesammtdruck . . . . $D = 533$ „
Dissociationsspannung . . . . $D - P = p_1 = 191$ „ statt 410 mm ohne Ueberschuss.

Ein Ueberschuss des anderen Zersetzungsproductes, des **Ammoniaks**, bringt dieselbe Wirkung hervor. Eine Beobachtung bei 10° ergab z. B.:

Dissociationsspannung im leeren Raume . . . . . $p = 180$ mm
Druck des überschüssigen Ammoniaks . . . . . . $P = 365$ „
Beobachteter Gesammtdruck . . . . $D = 407$ „
Dissociationsspannung in Gegenwart des NH_3 . . . . $p_1 = 42$ „

Das Ammoniumhydrosulfid, NH_4SH, dissociirt sich **in gleiche Volume** seiner beiden Bestandtheile. Der Druck p_1, der hier als **Dissociationsspannung** bezeichnet ist, rührt also je zur Hälfte von Ammoniak und von Schwefelwasserstoff her. Der Partialdruck des einen Bestandtheils, der im Ueberschuss zugegen ist, beträgt demnach im Ganzen $p_2 = \frac{1}{2} p_1 + P$, der Partialdruck des anderen Bestandtheils $p_3 = \frac{1}{2} p_1$. Nach den oben beispielsweise angeführten Zahlen hat man daher:

Ueberschuss von		P	p_1	p_2	n	p_3	1 : n
bei 22°	—	0 mm	410 mm	205 mm	1	205 mm	1
	H_2S	96 „	319 „	255,5 „	1,24	159,5 „	1:1,2[illegible]
	H_2S	342 „	191 „	447,5 „	2,18	95,5 „	1:2,15
bei 10°	—	0 „	180 „	90 „	1	90 „	1
	NH_3	365 „	42 „	386 „	4,29	21 „	1:4,2[illegible]

Man sieht an diesen Zahlen deutlich, wie der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs herabgedrückt wird, wenn der Partialdruck des Ammoniaks steigt und umgekehrt; man kann aber auch das einfache Gesetz daraus ablesen, welches das Verhältniss der beiden Partialdrucke zu einander regelt. Es ist nämlich in der Zusammenstellung neben den absoluten Werthen der Partialdrucke angegeben, auf welches Vielfache (n) der Partialdruck des einen Bestandtheils durch Zumischung eines Ueberschusses desselben gestiegen, und auf welchen Bruchtheil ($1/m$) der Partialdruck des anderen Bestandtheils gleichzeitig herabgedrückt worden ist. Dadurch wird ohne Weiteres ersichtlich, dass stets sehr nahe der Partialdruck des einen Bestandtheils in demselben Verhältnisse verkleinert wird, in welchem sich der Partialdruck des anderen Bestandtheils vergrössert. Es ist nahe stets $n = m$. Diese einfache Beziehung wird durch alle Beobachtungen bestätigt, die man in ähnlicher Weise über das Dissociationsgleichgewicht des Ammoniumhydrosulfids angestellt hat. Es ist ohne Ueberschuss $p_2 = p_3 = {}^1/_2\, p$, und wenn ganz allgemein der Partialdruck des einen Bestandtheils durch Beimischung eines Ueberschusses desselben auf $p_2 = n \,.\, {}^1/_2\, p$ erhöht wird, so muss der Partialdruck des anderen Bestandtheils auf $p_3 = {}^1/_n \,.\, {}^1/_2\, p$ sinken, damit wieder Gleichgewicht besteht. Die Bedingung des Dissociationsgleichgewichts kann daher in dem betrachteten Falle durch die Gleichung ausgesprochen werden:

$$p_2 \cdot p_3 = n \,.\, {}^1/_2 p \cdot {}^1/_n \,.\, {}^1/_2 p = ({}^1/_2 p)^2;$$

d. h. das Product der beiden Partialdrucke ist bei constanter Temperatur gleich einer Constanten, welche durch die Dissociationsspannung p im leeren Raume bestimmt wird.

Man berechnet nach dieser Beziehung leicht, in welchem Verhältniss die Partialdrucke der beiden Bestandtheile des Ammoniumhydrosulfids gleichzeitig abgeändert werden müssen, wenn Gleichgewicht bestehen bleiben soll. Bei 10^0 z. B. ist $p = 180$ mm und folglich $({}^1/_2 p)^2 = 8100$; daher muss $p_2 \,.\, p_3 = ({}^1/_2 p)^2 = 8100$. Dieser Beziehung genügen z. B. die folgenden zusammengehörigen Werthe von p_2 und p_3:

$p_2 =$	90	100	110	120	150	200	400	800 mm
$p_3 =$	90	81	74	67,5	54	40,5	20	10 „

Es ist nach der Formel wie nach den Beobachtungen gleichgültig, ob man mit p_2 den Partialdruck des Schwefelwasserstoffs oder des Ammoniaks bezeichnet. Jeder der beiden Bestandtheile drückt bei gleichem Ueberschuss den Partialdruck des anderen in demselben Verhältniss herunter. Je grösser der Ueberschuss des einen, desto kleiner wird der Partialdruck des anderen Bestandtheils. Bei grösstem Ueberschuss des einen muss jedoch immer noch eine gewisse kleine Menge des anderen Bestandtheils nothwendig zugegen sein, um das Gleichgewicht herzustellen.

Der directen Beobachtung ist nicht der Partialdruck der Bestandtheile, sondern nur der Gesammtdruck zugänglich, welcher sich über dem Ammoniumhydrosulfid nach eingetretenem Gleichgewicht herstellt. Wie gross dieser Gesammtdruck D sein muss, gestattet die aufgestellte Formel gleichfalls zu bestimmen, wenn der Druck des überschüssigen Be-

standtheils P und die Dissociationsspannung p im leeren Raume bei der herrschenden Temperatur bekannt sind. Die Dissociationsspannung in Gegenwart des überschüssigen Bestandtheils ist nämlich, wie schon bemerkt, $p_1 = D - P$; daher hat man:

$$p_3 = \frac{1}{2}(D - P) \text{ und } p_2 = P + \frac{1}{2}(D - P) = \frac{1}{2}(D + P),$$

und folglich nach der obigen Gleichung:

$$p_2 \cdot p_3 = \frac{1}{2}(D - P) \cdot \frac{1}{2}(D + P) = \frac{1}{4}(D^2 - P^2) = \frac{1}{4}p^2.$$

Es ist also $D^2 = p^2 + P^2$, d. h. man findet die Grösse des Gesammtdruckes als Hypothenuse eines rechtwinkeligen Dreiecks, dessen Catheten die Dissociationsspannung p im leeren Raume bei gleicher Temperatur und den Druck P des überschüssig beigemischten Bestandtheils darstellen. Nach dieser Beziehung ergiebt sich in bester Uebereinstimmung mit directen Beobachtungen z. B. bei 10°, wo $p = 180$ mm ist:

P	D	$P + p$	Verminderung
0 mm	180 mm	180 mm	0 mm
36 „	184 „	216 „	32 „
90 „	202 „	270 „	78 „
180 „	254 „	360 „	106 „
360 „	401 „	540 „	139 „
900 „	918 „	1080 „	162 „

Der Gesammtdruck der beiden Bestandtheile des Ammoniumhydrosulfids, welcher die Dissociation aufzuhalten vermag, ist demnach am kleinsten, wenn die Bestandtheile ohne Ueberschuss in dem Verhältnisse, in welchem sie die Verbindung bilden, zugegen sind. Durch die Beimischung eines Ueberschusses wächst der Gesammtdruck, aber nicht in der Weise, dass sich der Druck des überschüssigen Bestandtheils einfach zu der anfänglichen Dissociationsspannung addirt. Vielmehr ist der Gesammtdruck D stets kleiner als die Summe $P + p$; derselbe nähert sich immer mehr dem Drucke P, welchen der überschüssige Bestandtheil für sich allein auszuüben vermag, weil die Dissociationsspannung mehr und mehr vermindert wird. Den Betrag der Verminderung bei wachsendem Ueberschuss giebt die letzte Spalte der Tabelle an.

Das Dissociationsgleichgewicht wird bei anderen Verbindungen, welche sich auch in gleiche Volume zweier gasförmiger Bestandtheile zersetzen, durch dasselbe Gesetz beherrscht, welches an dem ausführlich untersuchten Beispiel des Ammoniumhydrosulfids erläutert wurde. Wenn aber die Volume der Zersetzungsproducte nicht gleich gross sind, so ergeben sich entsprechend complicirtere Beziehungen. Das Ammoniumcarbaminat, $N_2H_6CO_2$, dissociirt sich z. B. in ein Volum Kohlendioxyd und zwei Volume Ammoniak. Die Beziehung, welche die Partialdrucke des Kohlendioxyds p_2 und des Ammoniaks p_3 mit der Dissociationsspannung p im leeren Raume verknüpft, wird in diesem Falle durch die Gleichung dargestellt:

$$p_2 \cdot p_3^2 = \frac{4}{27}p^3.$$

Danach kann z. B. gegen 35°, wo die Dissociationsspannung im leeren Raume $p = 180$ beträgt, Gleichgewicht bestehen, wenn die Partialdrucke p_2 und p_3 gleichzeitig folgende Werthe annehmen:

Bei Ueberschuss von Kohlendioxyd		Bei Ueberschuss von Ammoniak	
p_2	p_3	p_3	p_2
60 mm	120 mm	120 mm	60 mm
70 "	111 "	125 "	55 "
80 "	104 "	130 "	51 "
100 "	93 "	140 "	44 "
150 "	76 "	150 "	38 "
200 "	66 "	200 "	22 "
400 "	46 "	400 "	5 "
800 "	37 "	800 "	1,4 "

Die Partialdrucke der beiden Zersetzungsproducte betheiligen sich also in ungleichen Verhältnissen an dem Dissociationsgleichgewicht, wenn das Volumverhältniss, nach welchem sie sich verbinden, nicht mehr gleich 1 ist. Wenn der Druck des Ammoniaks, der ohne Ueberschuss 120 mm betrug, auf 200 mm steigt, so genügt nach obiger Tabelle ein Partialdruck des Kohlendioxyds von 22 mm, d. h. circa $^1/_3$ des anfänglichen Werthes, um das Gleichgewicht zu erhalten. Wenn dagegen der Partialdruck des Kohlendioxyds, der ohne Ueberschuss nur 60 mm betrug, auf 200 mm erhöht wird, so ist immer noch ein Partialdruck des Ammoniaks von 66 mm, d. i. mehr als die Hälfte des ursprünglichen Druckes zum Gleichgewicht erforderlich. Um den Partialdruck des Ammoniaks auf 20 mm herabsetzen zu dürfen, müsste der Druck des Kohlendioxyds gleichzeitig auf mehr als 2000 mm gebracht werden, während ein Partialdruck des Ammoniaks von 800 mm schon den Druck des Kohlendioxyds auf 1,4 mm zu erniedrigen gestattet. — Bei gleichen Ueberschüssen von Kohlendioxyd oder von Ammoniak berechnet man nach der obigen Formel folgende Werthe des Gesammtdruckes über dem in Dissociation begriffenen Ammoniumcarbaminat:

Druck des überschüssigen Bestandtheils	Gesammtdruck		
	über $N_2H_6CO_2$ bei 35° bei Ueberschuss von		über NH_4SH bei 10° bei Ueberschuss von H_2S oder NH_3
	CO_2	NH_3	
0 mm	180 mm	180 mm	180 mm
36 "	187 "	182 "	184 "
90 "	212 "	191 "	202 "
180 "	275 "	234 "	254 "
360 "	432 "	378 "	401 "
900 "	945 "	905 "	918 "

Diesen berechneten Werthen schliessen sich alle directen Beobachtungen innerhalb der Grenzen ihrer Genauigkeit an. Der Gesammtdruck über dem Ammoniumcarbaminat, welcher die Dissociation aufzuhalten vermag, ist wie bei dem Ammoniumhydrosulfid am kleinsten, wenn die beiden Bestandtheile in dem Verhältniss zugegen sind, in welchem sie die Verbindung zusammensetzen. Jeder Ueberschuss vermehrt den Gesammtdruck, vermindert aber zugleich die anfängliche Dissociationsspannung. Der Gesammtdruck ist bei gleicher Temperatur stets kleiner in Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak als in Gegenwart eines gleich grossen Ueberschusses von Kohlendioxyd. Das Ammoniak, von welchem sich durch Dissociation eines Moleculargewichtes der Verbindung zwei Volume bilden, drückt die Dissociationsspannung mehr herab als das Kohlendioxyd, von welchem gleichzeitig nur ein Volum entsteht. Nach den beigesetzten Werthen des Gesammtdruckes über dem Ammoniumhydrosulfid, welche der oben durchgeführten Berechnung entnommen sind, bewirkt das Ammoniak grössere, das Kohlendioxyd kleinere Depression der Dissociationsspannung über dem Ammoniumcarbaminat, als jeder der beiden Bestandtheile des Ammoniumhydrosulfids über dieser Verbindung bei gleich grossem Ueberschusse und bei Temperaturen gleicher Spannung im leeren Raume.

528. Die Analogie mit der Verdampfung, auf welche in den beiden vorangehenden Paragraphen Bezug genommen ist, berechtigt zu dem Versuche, die Betrachtungen der mechanischen Wärmetheorie über die Verdampfung auf die in Rede stehenden Dissociationserscheinungen zu übertragen. Man findet bei diesem Versuche, dass die Forderungen der Theorie in der That auch bei der Dissociation erfüllt werden, und dadurch bestätigt sich von Neuem, dass Verdampfung und Dissociation analoge Erscheinungen sind, welche auf der gleichen Ursache beruhen, auf der Wirkung der Wärme, welche dort die Cohäsion, hier die chemischen Kräfte überwindet. In der Wärmelehre (§. 140 der 1. Abtheilung dieses Bandes) wird gezeigt, dass zwischen der Verdampfumgswärme r, der Dampfspannung p, der absoluten Temperatur T, der Volumzunahme bei der Verdampfung u und endlich dem calorischen Arbeitsäquivalent A eine Beziehung bestehen muss, welche durch die Gleichung dargestellt wird:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{A u T}.$$

Der Differentialquotient dp/dT stellt annähernd die Zunahme der Dampfspannung für je einen Grad Temperaturerhöhung dar und die Gleichung sagt demnach aus, dass diese Spannung mit steigender Temperatur um so rascher zunehmen muss, je grösser die Verdampfungswärme, je niedriger die Temperatur und je kleiner die Volumvermehrung bei der Verdampfung ist. Die gleiche Beziehung sollte nun auch bei der Dissociation gelten, wenn man die Dissociationsspannung an Stelle der Dampfspannung und die Zersetzungswärme an Stelle der Verdampfungswärme gesetzt denkt. Um dies zu bestätigen, kann man mit hinlänglicher Annäherung für die Volumzunahme während der Dissociation das Volum der gasförmigen Producte setzen, gegen welches das Volum der zersetzten Menge des festen Körpers verschwindend klein ist. Wenn also durch die Zersetzung

m Moleculargewichte gasförmiger Producte entstehen und wenn v das Volum eines Moleculargewichtes bedeutet, so ist die Volumzunahme $u = m v$. Nach §. 409 ist aber für alle Gase, welche dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze hinlänglich gehorchen, $v p = R T$. Die obige Gleichung geht daher unter den gleichen Voraussetzungen über in:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{rp}{m A R T^2}.$$

In diese Formel können nun die schon angegebenen Dissociationsspannungen p und die calorimetrisch gemessenen Zersetzungswärmen r eingesetzt werden, um die Gültigkeit derselben zu prüfen. Für die Ammoniakverbindung des Chlorsilbers, $AgCl + 3 NH_3$, beträgt nach §. 527 die Dissociationsspannung $p = 520$ mm bei 12^0 ($T = 273 + 12 = 285$), und die Lostrennung von je einem NH_3 ($m = 1$) erfordert nach den calorimetrischen Messungen 9,5 Cal. ($r = 9500$ in gewöhnlichen Calorien, §. 413). Ferner ist $A R = 1{,}992$ nach §. 425. Es sollte daher sein:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{9500 \,.\, 520}{1{,}992 \,.\, 285^2} = 30{,}5 \text{ mm}.$$

Die Zunahme der Dissociationsspannung beträgt aber nach den Angaben des §. 527 etwa 22 mm zwischen 8 und 12^0, und 33 mm zwischen 12 und 16^0. Bei 12^0 würde dieselbe dem berechneten Werthe nahe gleich sein. — Für das Ammoniumhydrosulfid und das Ammoniumcarbaminat ergiebt die entsprechende Rechnung Folgendes:

	NH_4SH	$N_2H_6CO_2$
p bei 20^0 ($T = 293$)	366 mm	62,4 mm
m	2	3
r	22 800 cal.	37 700 cal.
dp/dT berechnet	24,4 mm	4,4 mm
dp/dT beob. Mittel zwischen 10 und 20^0 .	24,0 „	4,3 „

Die Dissociationsspannung nimmt auch in diesen Beispielen sehr nahe wirklich um die Beträge zu, welche sich nach der Zersetzungswärme im Voraus berechnen lassen. Die von der mechanischen Wärmetheorie für die Verdampfung aufgestellte Beziehung bewährt sich also auch bei den Dissociationserscheinungen. Wenn sich die Zunahme der Dissociationsspannung bei einer bestimmten Temperatur mit hinlänglicher Genauigkeit ermitteln liesse, so könnte daraus die Zersetzungswärme berechnet werden, die sonst durch Messungen ganz anderer Art gewonnen wird.

529. Man darf aus den in §. 526 und 527 dargelegten Beobachtungen schliessen, dass allgemein der Grad der Dissociation von dem Drucke (oder der Dichtigkeit) der gasförmigen Zersetzungsproducte abhängig sei. Wenn nur eines der Producte gasförmig ist, so kann die Zersetzung bei constanter Temperatur aufgehalten oder rückgängig gemacht werden, dadurch dass man den Druck dieses Bestandtheils bis zu der als Dissociationsspannung bezeichneten Grenze oder darüber erhöht. Wenn dagegen mehrere gasförmige Producte entstehen, so kann die Dissociation zwar nicht durch die einzelnen Bestandtheile aufgehalten und umgekehrt werden, wohl aber durch ein Gemisch sämmtlicher Bestandtheile, bei einem Gesammtdruck, welcher von

der Temperatur und von den Partialdrucken der Bestandtheile in dem Gemische bedingt wird.

Aehnlichen Einfluss des Partialdruckes der gasförmigen Zersetzungsproducte muss man auch erwarten, wenn der dissociationsfähige Körper selbst schon gasförmig ist (§§. 524, 525). Diese Erwartung ist in der That durch geeignete Beobachtungen bestätigt worden. Dampfdichtebestimmungen liessen erkennen, dass z. B. die partielle Zersetzung des Phosphorpentachlorids durch die Gegenwart eines der Zersetzungsproducte fast völlig verhindert werden kann. Während bei circa 180° unter Atmosphärendruck etwa vier Zehntel der Verbindung zersetzt sind, wenn dieselbe für sich allein erhitzt wird, findet man unter den gleichen Bedingungen nach Beimischung von Phosphortrichlorid in solcher Menge, dass der Partialdruck des überschüssigen Bestandtheils etwa $^1/_3$ bis $^2/_3$ des Gesammtdrucks ausmacht, das Volumgewicht stets nahe so gross, als es für eine Mischung des unzersetzten Pentachlorids mit Trichlorid sein müsste. Die Dissociation ist also so weit vermindert, dass sie sich durch die Dampfdichte nicht mehr bemerklich macht. — Methyläther, C_2H_6O, bildet mit Chlorwasserstoff eine Verbindung, von welcher bei gewöhnlicher Temperatur im Gaszustande nur ein kleiner Theil unzersetzt bleibt. Durch einen Ueberschuss eines der Bestandtheile wird aber der Grad der Zersetzung vermindert. Man erkennt dies unmittelbar an der Contraction, welche die Vermischung der Bestandtheile in verschiedenen Verhältnissen begleitet. Mischt man 100 Vol. des Aetherdampfes mit 100 Vol. Chlorwasserstoff, so erfüllt das Gemisch 194 Vol.; daraus folgt, dass sich 6 Proc. der Bestandtheile zu der Verbindung $C_2H_6O + HCl$ vereinigt haben. Wenn von einem der Bestandtheile ein Ueberschuss zugegen ist, so wird die Contraction beträchtlicher und folglich die Menge der gebildeten Verbindung grösser. Fügt man z. B. zu einer Mischung aus 100 Vol. eines jeden Bestandtheiles noch einen Ueberschuss von

34 Vol. Chlorwasserstoff,	so bleiben . . .	8,8 Proc.	der Verbindung unzersetzt.
71 „ Methyläther,	„ „ . . .	9,5 „	
105 „ Chlorwasserstoff,	„ „ . . .	10,0 „	
152 „ Methyläther,	„ „ . . .	11,1 „	
242 „ Chlorwasserstoff,	„ „ . . .	11,6 „	

Der Grad der Dissociation vermindert sich danach stetig mit steigender Menge des einen oder des anderen Bestandtheils.

Auch der Gesammtdruck, unter welchem sich ein gasförmiger Körper in gasförmige Bestandtheile zersetzt, ist in manchen Fällen von Einfluss auf den Grad der Dissociation. Nach der Dampfdichte erscheint z. B. die Zersetzung des Stickstoffperoxyds unter kleinerem Druck weiter fortgeschritten, selbst wenn die Temperatur niedriger ist, als unter höherem Druck. Im Mittel mehrerer Beobachtungen ergiebt sich bei circa 19°:

Druck	Volumgewicht des Stickstoffperoxyds	Grad der Zersetzung
279 mm	78	0,19
145 „	71	0,30

während nach früheren Angaben (§. 525) unter Atmosphärendruck bei 30° der Grad der Zersetzung 0,2 beträgt. Unter noch kleineren Drucken

(16 bis 35 mm) fand sich bei 27⁰ das Volumgewicht = 46, welche Zahl vollständige Zersetzung anzeigt, wogegen unter Atmosphärendruck vollständige Zersetzung erst gegen 130⁰ erreicht wird.

Die mitgetheilten Beobachtungen constatiren unzweideutig den Einfluss des Gesammtdrucks und der Partialdrucke der Bestandtheile auf den Grad der Dissociation gasförmiger Verbindungen; aber sie sind bis jetzt nicht vollständig genug, um gesetzmässige Beziehungen aufsuchen und prüfen zu können.

530. Eigenthümliche Erscheinungen zeigen sich bei der Dissociation der festen Hydrate, welche manche gasförmige Stoffe, wie Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Chlor etc. bei hinlänglich niedrigen Temperaturen bilden können. Man müsste an diesen Verbindungen Aehnliches finden, wie an den in §. 527 betrachteten, wenn das Wasser als Dampf über den dissociationsfähigen Hydraten bestehen könnte. Aber bei den niedrigen Temperaturen kann dem gasförmigen Bestandtheile der Hydrate nur eine kleine Menge Wasserdampf mit sehr geringem Partialdruck beigemischt sein. Der Rest des Wassers, welches durch Zersetzung des Hydrats entsteht, muss sich als Flüssigkeit niederschlagen und von demselben muss ein Theil des betreffenden Gases, so viel als dem herrschenden Drucke entspricht (§. 44 ff.), absorbirt werden. Durch die Dissociation der Hydrate entsteht also ein Gas, mit geringen Mengen Wasserdampf vermischt, und eine Lösung desselben Gases in Wasser.

Die Dissociation erzeugt nun, wie die Beobachtung lehrt, von dem gasförmigen Producte so viel, dass der Druck desselben eine gewisse von der Temperatur abhängige Grenze erreicht; wenn diese Grenze überschritten wird, so findet Rückbildung des Hydrats statt. Es existirt also auch hier eine mit der Temperatur wachsende Dissociationsspannung, wie in den vorher betrachteten Beispielen. Diese Spannung beträgt z. B. für das Hydrat des Schwefeldioxyds, $SO_2 + 7\,H_2O$, bei 0⁰ : 305 mm, bei 7,1⁰ : 760 mm, bei 12,1⁰ : 1773 mm; oder für das Hydrat des Chlors, $Cl_2 + 8\,H_2O$, bei 0⁰ : 249 mm, bei 9,6⁰ : 760 mm, bei 16⁰ : 1522 mm; oder für das Hydrat des Chlorwasserstoffs, $HCl + 2\,H_2O$, bei — 23,4⁰ : 193 mm, bei — 18,3⁰ : 760 mm, bei — 17,7⁰ : 1080 mm. — Bei denjenigen der angegebenen Temperaturen, bei welchen die Dissociationsspannung 760 mm (eine Atmosphäre) erreicht, zersetzen sich die Hydrate in einem offenen Gefässe vollständig, auch wenn man einen Strom der betreffenden Gase darüber leitet.

In verschlossenen Gefässen schreitet die Dissociation bei constanter Temperatur voran, bis der Druck des Gases gleich der betreffenden Dissociationsspannung geworden und bis sich unter diesem Drucke zugleich die neben dem Hydrate vorhandene Lösung mit dem Gase gesättigt hat. Das feste Hydrat wird also bei um so niedrigerer Temperatur vollständig zersetzt werden, je mehr Raum für das freie Gas verfügbar und je mehr von der Lösung neben dem festen Hydrate zugegen ist. In einem Gefässe aber, welches möglichst vollständig mit dem festen Hydrate ausgefüllt ist, wird die Zersetzung durch andere Umstände zu Ende gebracht. Wenn nämlich mit der Temperatur die Dissociationsspannung allmälig steigt, so wird die Lösung concentrirter und ihre Zusammensetzung nähert sich derjenigen des festen Hydrats; wenn aber die Lösung

ebenso zusammengesetzt ist wie das Hydrat, so kann sich das feste Hydrat in die flüssige Lösung verwandeln und umgekehrt, ohne dass Gas frei wird, bei constantem Druck und constanter Temperatur. So verhält sich z. B. das Hydrat des Chlorwasserstoffs bei der Temperatur — 17,7°. Der Vorgang gleicht äusserlich vollkommen dem Schmelzen; allein die entstehende Flüssigkeit ist wahrscheinlich nicht das unzersetzte flüssige Hydrat, sondern eine concentrirte gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff.

In anderen Fällen, bei den Hydraten des Schwefeldioxyds oder des Chlors z. B., wird die gleiche Zusammensetzung des Hydrats und der Lösung nicht erreicht, ehe die Dissociationsspannung so gross geworden ist, dass sich die gasförmigen Producte condensiren müssen. Unter diesen Umständen aber muss gleichfalls vollständige Zersetzung bei constanter Temperatur eintreten, weil jeder Ueberschuss der Gase sich sofort niederschlägt, wodurch der Druck derselben stets unter der Dissociationsspannung bleibt. Auf diese Art wird die vollständige Zersetzung des Hydrats des Schwefeldioxyds bei 12,1°, oder des Chlorhydrats bei 28,7° herbeigeführt. — Diese Temperaturen bedingen indessen keineswegs unter allen Umständen die vollständige Zersetzung der Hydrate. Wenn man z. B. das Schwefeldioxydhydrat in Berührung mit flüssigem Schwefeldioxyd höheren Drucken, bis gegen 250 Atmosphären, aussetzt, so kann man dasselbe noch bis gegen 17° fest und unzersetzt erhalten.

Es soll nicht unterlassen werden, auf das verschiedene Verhalten hinzuweisen, welches sich einerseits an den wässerigen Lösungen der Gase bei dem Wechsel des Drucks und der Temperatur, und andererseits an den festen Hydraten derselben Gase bei der Dissociation deutlich erkennen lässt. Eine Gaslösung kann nach veränderlichen Verhältnissen zusammengesetzt sein; sie giebt das gelöste Gas nach und nach ab, wenn bei constanter Temperatur der Partialdruck des Gases über der Lösung mehr und mehr verringert oder bei constantem Druck die Temperatur mehr und mehr gesteigert wird. Das feste Hydrat ist stets gleich zusammengesetzt; es dissociirt sich vollständig bei constanter Temperatur, wenn der Partialdruck des gasförmigen Bestandtheils unter eine gewisse Grenze sinkt oder wenn bei constantem Partialdruck die Temperatur eine entsprechende Höhe erreicht, und es bleibt unzersetzt oder bildet sich wieder aus den Bestandtheilen, wenn diese Grenzen des Drucks und der Temperatur nicht überschritten werden.

531. Die Dissociationserscheinungen beschränken sich keineswegs auf die bisher hauptsächlich angeführten Vorgänge, bei welchen nur gasförmige und feste Körper betheiligt sind. Sobald aber Flüssigkeiten oder Lösungen ins Spiel kommen, lassen sich wohl einzelne charakteristische Merkmale der Dissociation noch erkennen, aber der Verlauf der Erscheinungen ist niemals so deutlich und vollständig zu überschauen, wie in einigen der vorher betrachteten Beispiele.

Verbindungen, die nicht unzersetzt in den Gaszustand übergehen können, sind sehr oft schon als Flüssigkeit oder in Lösung partiell zersetzt. Das Schwefelmonochlorid z. B., S_2Cl_2, verbindet sich als Dampf nicht mit mehr Chlor, aber als Flüssigkeit absorbirt es durchgeleitetes Chlor, und zwar bei hinreichend niedriger Temperatur (unter —22°) gerade die Menge, welche zur Bildung des Tetrachlorids, SCl_4, nöthig ist. Wenn die Tem-

peratur höher steigt, wird weniger Chlor absorbirt; das Tetrachlorid bildet sich nur noch partiell. Gegen 20° zeigt die mit Chlor gesättigte Lösung gerade noch die Zusammensetzung des Dichlorids, SCl_2. Bei noch höherer Temperatur wird noch weniger Chlor aufgenommen, bis gegen 130° das flüssige Monochlorid gar kein Chlor mehr binden kann. Die höheren Chloride werden bei dieser Temperatur auch im flüssigen Zustande vollständig zersetzt. — Schwefelsäure, SO_4H_2, giebt beim Erhitzen Trioxyd, SO_3, ab. Die Zersetzung, welche der Dampf erleidet, hat demnach im flüssigen Zustande schon begonnen. — Wässerige Lösungen der Ammoniumsalze geben beim Kochen oder, wenn man einen Luftstrom hindurchleitet, schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab und nehmen saure Reaction an. Die Lösungen verhalten sich, als ob sie freies Ammoniak enthielten, durch theilweise Zersetzung des gelösten Salzes entstanden. Man weiss, dass auch nach calorimetrischen Beobachtungen manche Ammoniumsalze in wässeriger Lösung partiell dissociirt sind (§§. 466, 467), und dass alle beim Erhitzen für sich in Ammoniak und freie Säure zersetzt werden.

Die löslichen Bicarbonate und Hydrosulfide der Alkalien und alkalischen Erden sind nach ähnlichen Anzeichen in wässeriger Lösung theilweise zersetzt. Leitet man einen Luftstrom durch deren Lösungen, so führt derselbe Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff mit sich fort, wie aus einer Lösung jener Gase selbst in reinem Wasser, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. — Die Gegenwart einer gewissen Menge der Zersetzungsproducte in der Lösung ist aber zur Erhaltung des Dissociationsgleichgewichts erforderlich. Werden diese Producte in der angedeuteten Weise durch einen Luftstrom immer wieder entfernt, so schreitet die Zersetzung immer weiter fort. Aus einer Lösung von Calciumcarbonat scheidet sich das unlösliche normale Carbonat in dem Maasse ab, als Kohlendioxyd entweicht. Die Zersetzung des gelösten Bicarbonats wird aber durch Gegenwart des gelösten Kohlendioxyds in derselben Weise aufgehalten, wie die Zersetzung des normalen festen Carbonats in höherer Temperatur durch die Gegenwart des gasförmigen Kohlendioxyds (§. 526).

Unter den Verbindungen, welche auch in Lösung der Dissociation fähig sind, müssen besonders die Hydrate und Krystallwasserverbindungen genannt werden. Schon mehrfach wurde auf Beobachtungen hingewiesen, welche das Bestehen von Hydraten in wässerigen Lösungen wahrscheinlich machen, und welche eine partielle mit der Temperatur fortschreitende Zersetzung dieser Hydrate vermuthen lassen (§§. 35, 36, 38, 446, 452, 497, 514, 519). Es mag hier besonders daran erinnert sein, dass z. B. die abnormer Weise mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit des Calciumhydroxyds oder des Calciumbutyrats, ebenso die abnorme Veränderung der Löslichkeit des Natriumsulfats durch Dissociation von Hydraten dieser Verbindungen in der Lösung befriedigend erklärt werden können. Die wasserärmeren Verbindungen, welche in höherer Temperatur als Dissociationsproducte entstehen, sind weniger löslich als die Hydrate, welche die betreffenden Lösungen bei niedrigeren Temperaturen enthalten. Darum scheiden die in niedriger Temperatur mit den Hydraten gesättigten Lösungen bei Temperaturerhöhung einen Theil der wasserärmeren Verbindungen aus.

Der Farbenwechsel, welchen man beim Erhitzen an den Lösungen von Kupferchlorid oder von Kobaltchlorür beobachtet, ist gleichfalls auf

Dissociation von Hydraten der gelösten Salze zurückgeführt worden. Jener Farbenwechsel erfolgt nicht plötzlich bei einer bestimmten Temperatur; die rothe Farbe einer Kobaltchlorürlösung geht vielmehr beim Erwärmen allmälig durch Violett in Blau über, und derselbe Farbenübergang zeigt sich während der Abkühlung in umgekehrter Folge. Man muss daraus schliessen, dass die Dissociation des Hydrats mit steigender Temperatur fortschreitet, bis nach und nach die ganze Menge des Salzes wasserärmer geworden ist, und dass ebenso während der Abkühlung sich nach und nach wieder das ursprüngliche Hydrat bildet, welches der Lösung die rothe Farbe verleiht.

Die Gegenwart grösserer Wassermengen in verdünnteren Lösungen wirkt der Zersetzung der Hydrate entgegen. Verdünntere Lösungen von Kobaltchlorür müssen höher erhitzt werden als concentrirte, um den Farbenwechsel hervorzurufen. Wenn dagegen noch andere Stoffe zugegen sind, welche einen Theil des Lösungswassers an sich reissen und sich damit verbinden können, so wird dadurch die Zersetzung begünstigt. Nach Zusatz von Alkohol oder von Salzsäure z. B. tritt der Farbenwechsel an den Lösungen des Kobaltchlorürs schon bei viel niedrigerer Temperatur ein, als sonst bei gleicher Concentration.

Man nimmt häufig allgemein an, auch wo directe Anzeichen fehlen, dass Salze und namentlich Säuren in wässeriger Lösung als Hydrate enthalten seien, welche sich bei genügend hoher Temperatur dissociiren können, und dass die Dissociation um so leichter erfolge, je kleiner die Menge des Lösungswassers oder je grösser die Concentration der Lösung ist. In verdünnter Schwefelsäure können nach dieser Ansicht höhere Hydrate in grösserer Menge enthalten sein, als in concentrirteren Lösungen der Säure. Darum üben die concentrirteren Lösungen der Schwefelsäure häufig andere, energischere Wirkungen aus. — In verdünnten Lösungen von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff kann ein Theil der gelösten Stoffe wasserfrei enthalten sein, während bei grossem Wasserüberschuss alles in Hydrat umgewandelt ist. Darum wirken diese Stoffe in concentrirten Lösungen oft wie im Gaszustande, und anders als in verdünnten Lösungen (§§. 361, 498, 499).

Die Beobachtungen zeigen unzweifelhaft, dass Dissociation auch im flüssigen Zustande möglich ist. Die Abhängigkeit des Grades der Dissociation von der Temperatur und der relativen Menge der Zersetzungsproducte lassen sich allerdings hierbei nur unvollständig beurtheilen, aber es treten doch deutliche Analogien hervor mit dem, was man an den gasförmigen Verbindungen besser erkennen konnte. Die Dissociation schreitet mit steigender Temperatur allmälig fort, bis sie schliesslich die ganze Menge des dissociationsfähigen Körpers ergriffen hat, und während der Abkühlung erfolgt ebenso allmälig die Rückbildung der dissociirten Verbindung. Ein Ueberschuss eines der Zersetzungsproducte vermindert den Grad der Zersetzung; dabei tritt an die Stelle des Partialdrucks der gasförmigen Producte, welcher der Dichtigkeit proportional ist, die Dichtigkeit der Bestandtheile in der Lösung, d. h. die Concentration. Das Dissociationsgleichgewicht stellt sich ein, wenn der Gehalt der Lösung an den Zersetzungsproducten im Verhältniss zu dem Gehalt an der dissociationsfähigen Verbindung eine gewisse von der Temperatur abhängige Grösse erreicht hat.

532. Die eigentliche Dissociation ist stets umkehrbar, weil eben die chemischen Kräfte die Bestandtheile zu vereinigen streben, welche durch die Wirkung der Wärme getrennt werden. Die Wiedervereinigung kann bei derselben Temperatur wie die Zersetzung eintreten, sobald die Dichtigkeit der gasförmigen oder gelösten Bestandtheile eine gewisse Grenze überschreitet. Daher ist die Dissociation im Allgemeinen partiell, wenn genügende Mengen der Zersetzungsproducte zugegen sind; sie kann aber stets vollendet werden dadurch, dass man die einmal getrennten Bestandtheile an der Wiedervereinigung hindert. Dies kann durch mechanische Trennung geschehen, durch Diffusion z. B. oder durch einen Strom eines indifferenten Gases, welcher einen gasförmigen Bestandtheil fortführt, in dem Maasse als derselbe entsteht; aber auch nicht minder wirksam dadurch, dass einer der Bestandtheile durch chemische Veränderungen unfähig gemacht wird, sich mit den übrigen Zersetzungsproducten wieder zu vereinigen.

Solche Veränderungen werden nun häufig schon durch die Hitze veranlasst, durch welche die Dissociation selbst bewirkt wird. Manche Metallcarbonate, das Silber- oder das Mangancarbonat z. B., zersetzen sich beim Erhitzen in Metalloxyd und Kohlendioxyd wie das Calciumcarbonat. Die Zersetzung beginnt schon bei 200 bis 300°, und zeigt anfangs alle Eigenthümlichkeiten der Dissociation. Durch hinreichenden Druck des Kohlendioxyds kann alles Metalloxyd wieder in Carbonat verwandelt werden. Bei höherer Temperatur jedoch erleiden die betreffenden Metalloxyde eine chemische Veränderung, welche die Rückbildung des Carbonats unmöglich macht. Es bleibt daher, wenn eine gewisse Temperaturgrenze überschritten worden ist, auch nach langsamer Abkühlung stets Kohlendioxyd und Metalloxyd unverbunden, und bei jenen höheren Temperaturen, bei welchen die chemische Veränderung des Metalloxyds stattfindet, kann die Zersetzung durch den Druck des Kohlendioxyds nicht mehr rückgängig gemacht und sogar nicht mehr aufgehalten werden. Die ganze Menge des Carbonats wird nach und nach zersetzt. — In ähnlicher Weise wird noch in manchen anderen Fällen der normale Verlauf der Dissociation gestört.

Man kann in derartigen Zersetzungen einen Uebergang sehen zwischen der eigentlichen Dissociation und zwischen denjenigen Zersetzungen, welche als Zerfallen unter dem Anstoss der Wärme bezeichnet worden sind (§. 522). Die Zersetzung des Silber- oder Mangancarbonats erfordert Zufuhr von Wärme; sie erfolgt also gegen den Widerstand der überwiegenden chemischen Kräfte und ist daher als Dissociation aufzufassen. In höherer Temperatur findet jedoch keine Rückbildung mehr statt, die bei der eigentlichen Dissociation immer möglich ist, und darin gleicht der Vorgang mehr dem Zerfallen, welches, durch die Wärme angeregt, im Sinne der chemischen Kräfte unter Wärmeentwickelung vor sich geht.

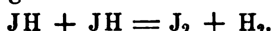
Nachdem die Eigenthümlichkeiten der Dissociation eingehend erörtert sind, kann man zahlreiche Beispiele zusammenstellen, welche den Unterschied zwischen Dissociation und Zerfall noch näher erläutern. Das Kaliumchlorat giebt beim Erhitzen einen gasförmigen Bestandtheil (Sauerstoff) ab, wie das Calciumcarbonat oder das Chlorsilberammoniak. Aber die Zerlegung des Chlorats entwickelt Wärme; sie erfolgt im Sinne der über-

wiegenden chemischen Kräfte. Die Erhitzung unterstützt nur diese Kräfte durch Anregung; sie wirkt denselben nicht entgegen, wie bei der Dissociation des Calciumcarbonats. Daher besteht kein Bestreben, die getrennten Bestandtheile wieder zu vereinigen. Die Zersetzung des Chlorats schreitet fort bis zur Vollendung, selbst wenn in einem verschlossenen Gefässe der Druck des entwickelten Sauerstoffs bis auf 400 Atmosphären und mehr steigt, während das Calciumcarbonat unter gleichen Umständen ohne Zersetzung geschmolzen werden kann. — Dieselben Unterschiede zeigen sich bei der Zersetzung des Ammoniumnitrats verglichen mit der Dissociation anderer Ammoniumverbindungen. Die Zersetzungsproducte des Nitrats, Wasser und Stickstoff, vereinigen sich direct unter keinen Umständen wieder zu der ursprünglichen Verbindung. Die Zersetzung erfolgt unter Wärmeentwickelung; die Atome werden also durch die chemischen Kräfte in eine stabilere Anordnung übergeführt. Das Ammoniumnitrat wird nicht dissociirt, es zerfällt. Das Zerfallen geht langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, explosionsartig gegen 70° vor sich. Unter allen Umständen aber wird nach und nach die ganze Masse der Verbindung zersetzt. In einer zugeschmolzenen Glasröhre wächst der Druck des entwickelten Stickstoffs fort und fort, und eher wird das Gefäss zersprengt, als dass die Zersetzung aufgehalten würde.

Man hat nach der Entdeckung der Dissociationserscheinungen das ursprünglich französische Wort „Dissociation" ins Deutsche mit „Zerfallen" übersetzen wollen. Aber der letztere Ausdruck passt besser auf die Erscheinungen, welche man da beobachtet, wo Zersetzung, durch den Anstoss der Wärme angeregt, im Sinne der chemischen Kräfte vor sich geht. Das Wort „Dissociation" bezeichnet freilich auch nur ungenügend die Zersetzung durch die Wirkung der Wärme gegen den Widerstand der chemischen Kräfte; aber diese Benennung hatte sich fest in der Chemie eingebürgert, bevor eine passendere in Vorschlag gebracht wurde.

533. Die chemischen Vorgänge, welche gewöhnlich als Zersetzung bezeichnet werden, beruhen in den seltensten Fällen wirklich allein darauf, dass der bestehende Zusammenhang der Atome einer Verbindung einfach gelöst wird. Vielmehr muss man sich gewöhnlich die Atome nach der sogenannten Zersetzung wieder zu einfacheren Molecülen verbunden denken in anderer Weise als in der ursprünglichen Verbindung. In dem Salmiak kann nicht Chlorwasserstoff, in der Schwefelsäure nicht Wasser angenommen werden; diese Stoffe bilden sich erst aus dem Wasserstoff und dem Chlor oder dem Sauerstoff der sich zersetzenden Verbindungen während des Zersetzungsvorganges. In entsprechender Weise beruhen gemäss den heutigen Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen alle die betrachteten Vorgänge, welche als Dissociation bezeichnet werden, eigentlich auf Umsetzung, nicht auf einfacher Zersetzung, wenn nicht ausnahmsweise die Bestandtheile als einzelne Atome auftreten können. Die Dissociation des Wasserdampfes z. B. erscheint zwar als Zersetzung, insofern die Anzahl der Molecüle vermehrt wird. Aber die einfache Zersetzung des Molecüls H_2O könnte neben einem Wasserstoffmolecül H_2 nur ein einzelnes Sauerstoffatom O ergeben, und da gegen 120° einzelne Sauerstoffatome nicht bestehen können, so folgt auf die Zersetzung noch Verbindung zu Sauerstoffmolecülen O_2.

Bei der Zerlegung des Jodwasserstoffs in seine Elemente durch Erhitzen bleibt die Anzahl der Molecüle gleich gross; der Vorgang kann nur als Umsetzung angesehen werden nach der Gleichung:



$$JH + JH = J_2 + H_2.$$

Trotzdem gleicht die Zerlegung völlig der Dissociation und wird auch gewöhnlich so benannt. Der Vorgang ist umkehrbar und bei constanter Temperatur begrenzt. Bringt man gleiche Volume von Joddampf und Wasserstoff zusammen, so bildet sich daraus theilweise Jodwasserstoff und es entsteht ein Gemisch der Verbindung mit ihren Elementen, in demselben Verhältniss wie durch Zerlegung des Jodwasserstoffs bei derselben Temperatur. Bei Ueberschuss eines der Elemente wird die Menge des gebildeten Jodwasserstoffs grösser. Es entstehen z. B. bei 440°:

aus 100 Mol. H_2 und	41 Mol. J_2	. . .	37 Mol. JH
„ „ „ „ „	100 „ „	. . .	80 „ „
„ „ „ „ „	465 „ „	. . .	94 „ „

Das Beispiel des Jodwasserstoffs ist für die behandelte Frage weiter noch dadurch von besonderem Interesse, dass nicht die Zerlegung, sondern die Bildung der Verbindung aus den Elementen von Wärmeabsorption begleitet ist (§. 494). Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch an dem Schwefelkohlenstoff. Schwefelkohlenstoffdampf wird bei Rothgluth in Schwefel und Kohle zersetzt. Die Zersetzung ist gleichfalls partiell und umkehrbar. Wenn Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet wird, so bildet sich Schwefelkohlenstoff in begrenzter Menge. Nach diesen Merkmalen erscheint der Vorgang als Dissociation; aber die calorimetrische Untersuchung lehrt, dass die Wärme nicht bei der Zersetzung, sondern bei der Bildung entscheidend eingreifen muss. Denn die Bildung erfolgt unter Wärmeabsorption (von ca. 20 Cal. bei Rothgluth, §. 494).

Die Thatsache, dass durch die Mitwirkung der Wärme bei der Bildung des Jodwasserstoffs und Schwefelkohlenstoffs dieselben Erscheinungen hervorgebracht werden, welche man sonst bei den sogenannten Zersetzungen, z. B. des Salmiaks oder des Wasserdampfes, beobachtet, ist nur dann verständlich, wenn man der heutigen Auffassung gemäss annimmt, dass jene Bildungsvorgänge ebensowohl als die sogenannten Zersetzungen eigentlich Umsetzungen seien. Das Gemeinsame der Erscheinungen beruht darauf, dass durch die Wärme die bestehende Ordnung gestört wird. Dadurch wird zugleich in beiden Fällen ermöglicht, dass sich unter dem Einflusse der chemischen Kräfte eine neue Ordnung herstellt. Ein Unterschied besteht nur darin, dass in dem einen Falle die Atome der Elementarmolecüle durch die Wärme getrennt und danach durch die chemischen Kräfte zu Molecülen der Verbindung vereinigt werden, während in dem anderen Falle die Molecüle der Verbindung sich spalten und aus deren Bestandtheilen einfacher zusammengesetzte Molecüle sich wieder herstellen.

Man kann demnach nicht annehmen und nicht erwarten, dass die Dissociationserscheinungen auf die sogenannten Zersetzungen beschränkt seien. Man findet auch in der That alle Eigenthümlichkeiten der Dissociation deutlich und vollständig bei den eigentlichen Umsetzungen wieder. Es wurde schon ausführlich besprochen, dass viele Umsetzungen, die

umkehrbar sind, in einer Richtung zweifellos unter Wärmeabsorption vor sich gehen (§. 501). Der Widerstand der überwiegenden Affinitäten muss dabei überwunden werden, und keiner anderen Ursache als der Wärme kann diese Wirkung zugeschrieben werden. Die Umkehrbarkeit bedingt zugleich bei solchen Umsetzungen, wie bei der Dissociation, die Möglichkeit eines chemischen Gleichgewichts, ehe die Reaction vollendet ist. Die Bedingungen des Gleichgewichts, welches sich bei umkehrbaren Umsetzungen einstellt, sind in §. 400 ff. eingehend besprochen worden. Es hat sich gezeigt, dass das Gleichgewicht in diesem Falle, wie bei der Dissociation, von der Dichtigkeit der gasförmigen oder von der Concentration der gelösten Stoffe, die an der Reaction betheiligt sind, abhängt. Die Umsetzung des Wasserdampfes mit metallischem Eisen hört auf, wenn der Partialdruck des gasförmigen Umsetzungsproducts, des Wasserstoffs, eine gewisse von der Temperatur bestimmte Höhe erreicht hat, und ebenso die Umsetzung des Baryumsulfats mit gelöstem Kaliumcarbonat, wenn der Gehalt der Lösung an dem entstehenden Kaliumsulfat bis zu einer bestimmten Grenze gestiegen ist. Beide Umsetzungen können aber zur Vollendung gebracht werden, wie die Dissociation; wenn man die Umsetzungsproducte, den Wasserstoff oder das Kaliumsulfat, entfernt, in dem Maasse als dieselben entstehen, oder die Umsetzungen können rückgängig gemacht werden durch sogenannte Massenwirkung, wenn man die Menge der Umsetzungsproducte über die Grenzen hinaus vermehrt, welche Gleichgewicht gestatten. Von der relativen Menge der betheiligten festen Stoffe, deren Dichtigkeit nicht mit ihrer relativen Menge wechselt, ist das Gleichgewicht bei Umsetzungen wie bei der Dissociation unabhängig.

Nach Allem dem kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Umkehrbarkeit und die Gleichgewichtserscheinungen bei Umsetzungen wie bei Zersetzungen durch die Mitwirkung der Wärme in gleicher Weise bedingt sind; sie werden daher auch aus dem Wesen der Wärme in gleicher Weise zu erklären sein.

534. Man kann sich ohne Schwierigkeit vorstellen, wie eine Zersetzung durch die Mitwirkung der Wärme zu Stande kommt, d. h. wie durch die Wärmebewegung die Molecüle einer chemischen Verbindung in mehrere einfachere Molecüle gespalten werden können. Rotationsbewegungen oder Schwingungen können die Bestandtheile der Molecüle von einander entfernen oder bei genügender Lebhaftigkeit gänzlich von einander trennen, indem durch die kinetische Energie der Bewegung die nöthige Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet wird. Wenn die unveränderten Theilmolecüle alsdann bei minder heftiger Wärmebewegung, d. h. bei niedrigerer Temperatur, wieder zusammentreffen, so können sich dieselben wieder vereinigen, da die Ursache der Trennung hinweg fällt. Das ist die umkehrbare Zersetzung, welche als Dissociation bezeichnet wird.

Im Allgemeinen bleiben freilich die getrennten Molecültheile nicht unverändert; die Atome derselben sättigen gegenseitig die Affinitäten, welche vorher den Zusammenhalt des ganzen Molecüls vermittelten, so dass wieder geschlossene einfachere Molecüle entstehen. Diese Aenderung hindert jedoch die Umkehrbarkeit nicht, wenn nur die chemischen Kräfte

im Stande sind, beim Zusammentreffen der Theilmolecüle den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen. Es hat sich jedoch gezeigt (§. 532), dass in manchen Fällen diese Voraussetzung nicht mehr zutrifft, obgleich die Wiedervereinigung unter Wärmeentwickelung im Sinne der stärkeren Affinitäten stattfinden würde. — Wenn die Veränderung der Bestandtheile nach der Trennung soweit geht, dass die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes Energiezufuhr verlangt, so hat man nicht mehr Dissociation, sondern Zerfall vor sich.

Bei dem Zerfallen wie überhaupt bei allen chemischen Vorgängen, welche durch die Wärme nur angeregt werden, ist die Wirkung der Wärme keine wesentlich andere als bei der Dissociation. Die Wärmebewegung strebt immer die bestehenden Molecüle zu zerstören. Dieses Streben fördert die Wirksamkeit der chemischen Verwandtschaft, wenn diese gleichfalls darauf gerichtet ist, die Atome in eine andere stabilere Ordnung überzuführen. Aber die Zerstörung kann unter Umständen ebenso gut gegen den Widerstand der überwiegenden Affinitäten zu Stande kommen. Diese zweifache Rolle der Wärme bei chemischen Vorgängen bringt zuweilen sehr eigenthümliche Erscheinungen hervor. Man beobachtet z. B. häufig, dass Verbindungen sich erst bei denselben oder bei wenig niedrigeren Temperaturen aus ihren Bestandtheilen bilden können, bei welchen sie schon in eben diese Bestandtheile dissociirbar sind. Quecksilber und Sauerstoff verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und sehr langsam erst beim Siedepunkt des Quecksilbers (360°). Bei Rothgluth aber wird das Quecksilberoxyd in Metall und Sauerstoff dissociirt. Dieselbe Erscheinung zeigt sich an dem Calciumcarbonat; dasselbe entsteht aus Kohlendioxyd und Calciumoxyd nur in der Glühhitze, wo auch Dissociation möglich ist (§. 526). — Noch auffallender ist die Thatsache, dass manche Verbindungen in grosser Hitze sich bilden können, die bei niedrigeren Temperaturen bereits Zersetzung erleiden. Das Cyanammonium dissociirt sich schon bei 100° in Ammoniak und Blausäure; bei Rothgluth beginnt auch die Blausäure sich in Cyan und Wasserstoff zu zersetzen, und über 1000° dissociirt sich das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff. Trotzdem findet man geringe Mengen Cyanammonium unter den Producten, welche entstehen, wenn Ammoniak über weissglühende Kohlen geleitet wird, während bei niedrigeren Temperaturen weder das Ammoniak noch dessen Elemente, Wasserstoff und Stickstoff, sich mit Kohlenstoff zu verbinden vermögen. Man muss sich zur Erklärung dieser Thatsachen vorstellen, dass durch die starke Hitze die Molecüle der Elemente so weit gelockert oder gar dissociirt werden, dass ein Theil derselben während der raschen Abkühlung sich zu Cyanammonium oder zu Ammoniak und Blausäure umsetzen kann, trotzdem diese Verbindungen selbst nur wenig beständig sind.

535. Schwieriger ist es, die Mitwirkung der Wärme bei Umsetzungen befriedigend zu erklären. Die Wärme als Bewegung kann nur trennend, nicht verbindend in den Verlauf chemischer Vorgänge eingreifen. Vom theoretischen Standpunkte aus ist daher der Versuch vollkommen berechtigt, jede Mitwirkung der Wärme auch bei Umsetzungen durch Dissociation zu erklären, durch Zersetzungen entweder der reagirenden Stoffe vor der eigentlich chemischen Einwirkung, oder eines der Pro-

ducte, welche durch die chemische Einwirkung entstehen. Es wurde gezeigt (§. 502), dass diese Annahme die Umkehrbarkeit mancher Umsetzungen befriedigend zu erklären gestattet. Dieselbe Annahme muss zur nothwendigen Folge haben, dass man bei den umkehrbaren Umsetzungen alle Eigenthümlichkeiten der Dissociation wiederfindet, wie es die Beobachtung in der That zeigt.

Da aber doch nicht alle bekannten Thatsachen sich ohne Zwang jener Ansicht unterordnen lassen (§. 502), so muss hervorgehoben werden, dass noch eine andere Erklärung der umkehrbaren Umsetzungen möglich ist. Wenn nämlich ein Bestandtheil eines Molecüls an ein anderes Molecül abgegeben oder gegen einen Bestandtheil des letzteren ausgetauscht werden kann, so zeigt sich daran, dass die Bestandtheile des einen Molecüls nicht nur unter einander, sondern auch gegen die Bestandtheile des anderen Molecüls chemische Affinität äussern. Wenn z. B. Wasserdampf und Kohlenoxyd in Kohlendioxyd und Wasserstoff sich umsetzen, so ist dies nur möglich, weil sich der Sauerstoff ebensowohl mit Kohlenoxyd als mit Wasserstoff verbinden kann. Dass alle Affinitäten der Bestandtheile zu einander nicht gleichzeitig zur Wirksamkeit kommen und sämmtliche Bestandtheile der betreffenden Molecüle zu einem Molecüle sich vereinigen können, mag zum Theil in dem Wesen der chemischen Verwandtschaft begründet sein, zum Theil aber liegt es wohl daran, dass der zersetzende Einfluss der Wärmebewegung die Anzahl der Atome in einem Molecül nicht über eine gewisse Grenze hinauswachsen lässt (§§. 222, 335). Es wurde schon darauf aufmerksam gemacht, dass in höherer Temperatur und besonders im Gaszustande bei grösserer Lebhaftigkeit der Wärmebewegung die Anzahl der Atome, die mit einem anderen Atome direct verbunden sein können, sehr scharf begrenzt ist, während im festen und flüssigen Zustande bei niedrigeren Temperaturen complicirtere Verbindungen bestehen können, deren Zusammenhalt durch den chemischen Werth, welchen die betreffenden Elemente in ihren gasförmigen Verbindungen äussern, nicht erklärbar ist. Man darf sich deshalb vorstellen, dass zwei geschlossene Molecüle immer noch eine gewisse Anziehung auf einander ausüben, und dass sie in Folge dessen beim Zusammentreffen, ehe sie ihre Bestandtheile austauschen, momentan ein einziges Molecül bilden, eine äusserst unbeständige Verbindung, welche nicht im Stande ist, auch nur auf kurze Zeit der Zersetzung in Folge der Wärmebewegung zu widerstehen. Wenn alsdann nach der Trennung andere Bestandtheile mit einander verbunden sind als zuvor, so hat im Ganzen eine Umsetzung stattgefunden.

Jede Umsetzung wäre nach dieser Auffassung ein zusammengesetzter Vorgang, hervorgebracht einerseits durch die chemischen Kräfte, welche die reagirenden Molecüle zu vereinigen streben, und andererseits durch die Wirkung der Wärme, welche die Bestandtheile in anderer Anordnung wieder trennt. Man kennt in der That Beispiele, welche diese Ansicht rechtfertigen. Man sieht nämlich manche Umsetzungen wirklich in der angedeuteten Weise in zwei Phasen vor sich gehen, wenn die complicirtere Verbindung, welche die Umsetzung vermittelt, beständiger ist als gewöhnlich. Das Dimethylarsenchlorid, $As(CH_3)_2Cl$, verbindet sich z. B. bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor zu dem Trichlorid, $As(CH_3)_2Cl_3$, welches beim Erwärmen über 40⁰ in Arsenmonomethyldichlorid, $As(CH_3)Cl_2$,

und Chlormethyl zersetzt wird. Wenn diese beiden Vorgänge gleichzeitig stattfänden, wäre das Resultat eine Umsetzung nach der Gleichung: $As(CH_3)_2Cl + Cl_2 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl$. — In entsprechender Weise kann offenbar auch die Umsetzung z. B. zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf angesehen werden. Beim Zusammentreffen der Molecüle CO und H_2O bildet sich die Verbindung CO_2H_2, welche jedoch im Momente der Entstehung wieder in CO_2 und H_2 zerlegt wird. Die Verbindung CH_2O_2 muss man sich freilich überhaupt nicht dauernd beständig und darum nicht darstellbar denken. Man wird sich aber den Vorgang bei der betrachteten Umsetzung kaum anders vorstellen dürfen, als dass in einem Momente der Sauerstoff noch von dem Wasserstoff angezogen wird, während schon die Anziehung des Kohlenoxyds auf ihn einwirkt; in diesem Momente tritt die trennende Kraft der Wärme ein und vollendet den Vorgang.

Die dargelegte Auffassung macht auch verständlich, wie die chemische Umsetzung in manchen Fällen umkehrbar sein kann, gleich der gewöhnlichen Dissociation. Bleiben wir bei dem schon benutzten Beispiel, so ist klar, dass sich die Affinität des Sauerstoffs gegen Kohlenoxyd und gegen Wasserstoff in gleicher Weise bemerklich machen muss, ob CO_2 mit H_2 oder CO mit H_2O zusammentrifft. In beiden Fällen kann momentan das Molecül CO_2H_2 entstehen, welches sofort wieder zersetzt wird. Die Zersetzung muss aber nicht nothwendig immer CO_2 und H_2 liefern, sie kann ebensowohl, je nach der Temperatur und dem Bewegungszustande der zusammentreffenden Molecüle, CO und H_2O ergeben. Der Wärmewerth des betrachteten Vorganges, wie überhaupt aller umkehrbaren Umsetzungen, ist erfahrungsmässig kein sehr grosser (§. 492); der Unterschied in der Beständigkeit der Producte, welche solche Umsetzungen in der einen oder der anderen Richtung ergeben, ist daher auch nicht bedeutend. Man darf deshalb wohl annehmen, dass es von verhältnissmässig geringen Verschiedenheiten in dem Bewegungszustande der reagirenden Molecüle abhängt, in welcher Weise sich die Bestandtheile derselben unter dem gleichzeitigen Einfluss der verbindenden Affinitäten und der trennenden Wärmebewegung ordnen. Dadurch wird es möglich, dass sich durch Abänderung äusserer Umstände (durch Druck und Temperatur oder durch die relative Anzahl der Molecüle) die Ordnung der Bestandtheile nach Belieben umkehren lässt.

Die Umkehrbarkeit der Zersetzungen wie der Umsetzungen, welche unverständlich bleibt, so lange man sich alle chemischen Vorgänge durch die chemische Verwandtschaft allein hervorgebracht denkt (§. 400), kann also durch die Mitwirkung der Wärme befriedigend erklärt werden.

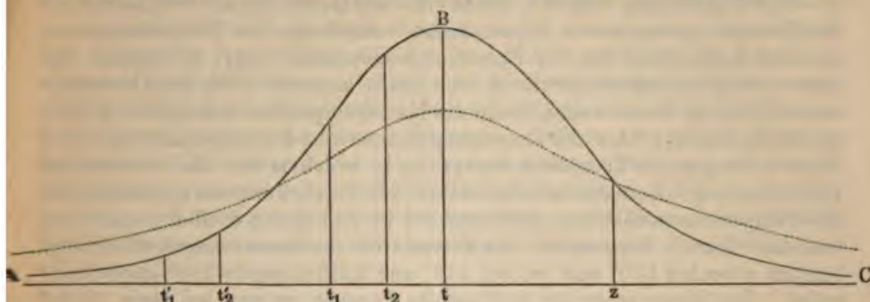
536. Um nun weiter eine Vorstellung zu gewinnen, wie die Gleichgewichtserscheinungen bei umkehrbaren chemischen Vorgängen zu Stande kommen, muss man den ungleichen und wechselnden Bewegungszustand der einzelnen Molecüle eines jeden warmen Körpers berücksichtigen (§. 511). Damit ein Molecül durch die Wärmebewegung zerrissen werden könne, ist erstens eine besondere Art der Bewegung erforderlich. Die Geschwindigkeiten der Atome müssen so gerichtet sein, dass sich gerade diejenigen Theile des Molecüls von einander entfernen, welche die chemischen Kräfte zu trennen gestatten. Die Erfahrung lehrt,

dass die Moleceüle eines dissociationsfähigen Körpers nicht in beliebige Theile zerlegt werden können, sondern immer nur so, dass bestimmte Atomgruppen vereinigt bleiben, welche für sich abgeschlossene Molecüle zu bilden im Stande sind. Zweitens muss die kinetische Energie der Bewegung gross genug sein, um den Arbeitsaufwand zu decken, welcher zur Trennung der Bestandtheile des Molecüls gegen den Widerstand der chemischen Kräfte nöthig ist. — Beide Bedingungen zugleich werden im Allgemeinen in jedem Augenblicke nur bei einzelnen Molecülen des dissociationsfähigen Körpers erfüllt sein; aber in einem endlichen Zeitraume wird nach und nach ein grösserer Theil aller Molecüle den geeigneten Bewegungszustand annehmen und wirklich zersetzt werden. In der gleichen Zeit wird aber auch eine Anzahl der Theilmolecüle wieder zusammentreffen unter Umständen, welche deren Wiedervereinigung gestatten. Wenn nun die Anzahl der wieder gebildeten Molecüle ebenso gross ist als die Anzahl der in gleicher Zeit zersetzten, so tritt ein stationärer Zustand ein, welcher uns als Gleichgewicht erscheint. Ein Theil des Körpers, dessen ganze Masse scheinbar denselben Einflüssen unterliegt, bleibt unzersetzt.

537. Mit steigender Temperatur nimmt die kinetische Energie der Wärmebewegung im Ganzen und die Lebhaftigkeit der Bewegungen der einzelnen Molecüle im Durchschnitt zu; daher ergreift die Zersetzung eine grössere Anzahl von Molecülen. Um sich kurz auszudrücken, kann man von der Temperatur der einzelnen Molecüle sprechen, indem man darunter die augenblickliche Grösse der kinetischen Energie der Molecüle versteht, während die Temperatur der Masse des Körpers die mittlere Grösse der Energie in demselben Maassstabe angiebt. Man kann alsdann diejenige Temperatur, bei welcher die kinetische Energie ausreicht, um die Molecüle einer bestimmten Verbindung zu dissociiren, die Zersetzungstemperatur dieser Molecüle nennen, und man kann sagen, dass bei einer gegebenen Mitteltemperatur alle diejenigen Molecüle zersetzt werden können, deren Temperatur augenblicklich die Zersetzungstemperatur übersteigt.

Eine Vorstellung, wie danach der Grad der Zersetzung mit der Temperatur voranschreiten muss, erhält man nun, wenn man bedenkt, dass die Abweichungen der Temperaturen der einzelnen Molecüle von der Mitteltemperatur durch die zufälligen Zusammenstösse der Molecüle herbeigeführt werden. Die Molecültemperaturen müssen daher in derselben Weise um die Mitteltemperatur schwanken, wie irgend welche andere Grössen, die durch zufällige Ereignisse von ihrem Mittelwerthe abweichen, z. B. wie die Entfernungen der Schussmarken von dem Centrum einer Scheibe bei gleicher Geschicklichkeit aller Schützen. Die beistehende Zeichnung (S. 701) giebt an, wie man sich die Temperaturen der einzelnen Molecüle etwa vertheilt zu denken hat. Die Temperaturen sind in der Zeichnung als Abscissen aufgetragen, und die Fläche, welche von zwei Ordinaten in beliebigen Punkten t_1 und t_2, von der Abscissenaxe und von der eingezeichneten Curve ABC begrenzt ist, stellt die relative Anzahl der Molecüle dar, deren Temperaturen zwischen t_1 und t_2 liegen. Die Curve nähert sich nach beiden Seiten asymptotisch der Abscissenaxe; die ganze Fläche, welche sie mit dieser Axe einschliesst, repräsentirt die

Gesammtzahl aller Molecüle. Diese ganze Fläche wird durch die grösste der Ordinaten bei t in zwei gleiche Theile getheilt; der Punkt t stellt die Mitteltemperatur dar. Die symmetrische Gestalt der Curve sagt also, dass die Temperatur der einen Hälfte aller Molecüle grösser, der anderen



Hälfte kleiner ist als die Mitteltemperatur. Denkt man sich an verschiedenen Punkten zwei Ordinaten errichtet in gleicher Entfernung wie t_1 und t_2, etwa bei t_1' und t_2', so findet man, dass ein gleich grosses Temperaturintervall um so mehr Molecüle umfasst, je mehr man sich der Mitteltemperatur nähert, und um so weniger, je weiter man sich davon entfernt. Die Temperatur der Mehrzahl aller Molecüle liegt in der Nähe der Mitteltemperatur und wenige Molecüle nur haben sehr viel grössere oder sehr viel kleinere Temperaturen.

Liege nun die Zersetzungstemperatur der betrachteten Molecüle bei z, so theilt die in z errichtete Ordinate die ganze Fläche in zwei Theile, und derjenige Theil, welcher auf der Seite der höheren Temperaturen (angenommen nach rechts hin) liegt, giebt die relative Anzahl der Molecüle an, deren Temperatur die Zersetzungstemperatur übersteigt Wenn man daher voraussetzt, dass in einem gasförmigen dissociationsfähigen Körper alle jene Molecüle mit höherer als der Zersetzungstemperatur wirklich zersetzt seien, alle übrigen nicht, so erhält man ein angenähertes Bild, wie die Zersetzung mit steigender Temperatur fortschreiten muss. Während nämlich die Temperatur der ganzen Masse des Körpers, d. i. die Mitteltemperatur, wächst, verschiebt sich die Vertheilungscurve allmälig, so dass immer grössere Stücke der Fläche über die Zersetzungstemperatur hinausfallen. Immer mehr Molecüle werden also zersetzt und man erkennt, dass gerade die Hälfte aller Molecüle von der Zersetzung ergriffen ist, wenn die Mitteltemperatur mit der Zersetzungstemperatur zusammenfällt. Die Zersetzungstemperatur ist demnach die Temperatur der halb vollendeten Zersetzung. Man sieht aber ferner, dass gleich grosse Verschiebungen der Zersetzungstemperatur die Anzahl der zersetzten Molecüle in ungleichem Maasse vermehren; der Zuwachs ist am grössten, wenn die Mitteltemperatur in die Nähe der Zersetzungstemperatur rückt, und um so kleiner, je weiter sich beide Temperaturen in der einen oder anderen Richtung von einander entfernen. Bei gleich grosser Temperaturerhöhung nimmt also die Zersetzung am meisten zu, wenn sie etwa halb vollendet ist, weniger am Anfang und am Ende der Dissociation. Die wahrscheinliche Vertheilung

der Temperaturen an die einzelnen Molecüle fordert gerade den eigenthümlichen Verlauf der Zersetzung mit steigender Temperatur, welchen die Beobachtungen über die Dampfdichte gasförmiger dissociationsfähiger Stoffe thatsächlich schon kennen gelehrt haben (§. 525).

Die Dissociation beginnt, sobald eine merkliche Anzahl von Molecülen die Zersetzungstemperatur überschreitet, sobald also die Mitteltemperatur in einer Entfernung von der Zersetzungstemperatur liegt, in welcher die Curve der Moleculartemperaturen sich schon merklich über die Abscissenaxe erhebt; sie ist vollendet, wenn die Mitteltemperatur in ungefähr gleich grosse Entfernung über die Zersetzungstemperatur hinausgerückt ist. Der Umfang des ganzen Temperaturintervalls, in welchem sich die Dissociation vollzieht, hängt demnach mit der Gestalt der Vertheilungscurve zusammen. Die Temperaturvertheilung wird aber bei verschiedenen Stoffen durch verschiedene Curven dargestellt. Die Dissociation des Bromwasserstoffamylens beginnt etwa bei 160° und ist bei 240° zur Hälfte, gegen 360° ganz vollendet. Die Dissociation des Joddampfes dagegen ist erst bei etwa 1200° zur Hälfte und gegen 1500° kaum zu acht Zehnteln vollendet, obgleich sie schon bei etwa 600° beginnt. Die Temperaturen der Jodmolecüle weichen demnach viel häufiger und viel mehr von der Mitteltemperatur ab, als die Temperaturen der Molecüle des Bromwasserstoffamylens. Die Temperaturvertheilung müsste bei dem Joddampf durch eine flacher verlaufende Curve, die sich langsamer der Abscissenaxe nähert, etwa von der Gestalt der gestrichelten Curve in der Figur auf Seite 701, dargestellt werden.

538. Bei constanter Temperatur hängt das Dissociationsgleichgewicht erfahrungsmässig von dem Druck der gasförmigen oder von der Concentration der gelösten Bestandtheile ab (§. 525 ff.) Dieser Zusammenhang erscheint als Folge der entwickelten Vorstellungen, wenn man auf die Bedingungen des Gleichgewichts noch etwas näher eingeht. Dissociationsgleichgewicht besteht, wenn in der gleichen Zeit ebenso viele Molecüle zersetzt werden, als sich aus den Bestandtheilen wieder bilden. Nun wird aber bei constanter Temperatur die Anzahl der gebildeten Molecüle proportional sein der Anzahl der Molecüle eines jeden Bestandtheils in der Volumeinheit. Denn je dichter die Molecüle gedrängt sind, desto häufiger werden dieselben zusammentreffen und sich wieder vereinigen können. Vermehrt man also die Anzahl der Molecüle der Bestandtheile in der Volumeinheit, so muss die Anzahl der wieder gebildeten Molecüle der dissociirten Verbindung zunehmen, und folglich muss sich der Grad der Dissociation vermindern, vorausgesetzt, dass die Anzahl der in gleicher Zeit zersetzten Molecüle unverändert geblieben sei. Durch Verstärkung des Partialdruckes der gasförmigen Bestandtheile oder durch Erhöhung der Concentration gelöster Bestandtheile wird aber die Anzahl der Molecüle in der Volumeinheit vermehrt und dadurch wird der beobachtete Einfluss dieser Umstände bedingt.

Das Dissociationsgleichgewicht muss abgeändert werden, wenn die Dichtigkeit auch nur eines Bestandtheils sich vergrössert; denn dadurch *schon* wird der gleichen Anzahl der Molecüle des anderen Bestandtheils *häufiger* Gelegenheit geboten, sich zu verbinden. Betrachten wir z. B. die

Dissociation des Ammoniumhydrosulfids, so wird bei constanter Temperatur in jeder Zeiteinheit eine bestimmte Anzahl von Molecülen der Verbindung in Ammoniak und Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Dichtigkeit dieser gasförmigen Bestandtheile wird dadurch immer grösser, bis endlich so viele Molecüle derselben wieder zusammentreffen und sich verbinden, als in der gleichen Zeit durch die Zersetzung frei werden. Denkt man sich jetzt etwa den Partialdruck des Ammoniaks vermehrt, so haben die vorhandenen Schwefelwasserstoffmolecüle häufiger Gelegenheit, mit Ammoniakmolecülen zusammenzutreffen unter Umständen, welche die Wiedervereinigung gestatten, und darum bleibt eine geringere Anzahl der ersteren unverbunden als zuvor. Bei sehr grossem Ueberschusse von Ammoniak findet jedes Schwefelwasserstoffmolecül in kürzester Zeit ein Ammoniakmolecül, mit welchem es sich verbinden kann; deshalb muss der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs trotz der fortdauernden Zersetzung verschwindend klein werden (§. 527).

539. Bei Umsetzungen erklärt sich der Einfluss der Temperatur und der Dichtigkeit (oder der Concentration) der reagirenden Bestandtheile auf das Gleichgewicht in entsprechender Weise. Mit steigender Mitteltemperatur kann die reciproke Umsetzung in demjenigen Sinne voranschreiten, in welchem sie lebhafteren Bewegungszustand der betheiligten Molecüle erfordert. Wenn dagegen die relative Menge eines der betheiligten Bestandtheile vermehrt wird, während die Temperatur und die sonstigen äusseren Bedingungen gleich bleiben, so muss das Gleichgewicht gestört werden, und eine Reaction muss eintreten in dem Sinne, in welchem ein Theil des vermehrten Bestandtheils verbraucht wird. Denn dieser Vorgang, wie auch der Mechanismus desselben sei, wird häufiger als vorher eintreten müssen, weil die Molecüle, welche an demselben betheiligt sind, häufiger unter den geeigneten Umständen zusammentreffen können.

Wenn z. B. über Eisen und Eisenoxyd Wasserdampf und Wasserstoff in solchen Mengen vorhanden sind, dass Gleichgewicht besteht, so hat man sich vorzustellen, dass in gleichen Zeiten ebenso viele Wasserdampfmolecüle mit Eisen zusammentreffen und sich zu Wasserstoff und Oxyd umsetzen, als Wasserstoffmolecüle mit Eisenoxyd in Wasserdampf und Metall. Wird nun der Partialdruck des Wasserstoffs vermehrt, so treffen mehr Wasserstoffmolecüle auf das Eisenoxyd, und mehr Wasserdampfmolecüle werden gebildet als zuvor. Die Umsetzung muss also in dem Sinne vorschreiten, dass eine gewisse Menge Eisenoxyd zu Metall reducirt wird. In Folge dessen muss die Dichtigkeit des Wasserdampfes gleichfalls zunehmen, bis die Zahl der Umsetzungen in entgegengesetztem Sinne auch entsprechend grösser geworden ist; alsdann besteht von Neuem Gleichgewicht. Dieses Resultat zeigt in der That die Beobachtung.

Die entwickelten Vorstellungen beseitigen also vollständig die Schwierigkeiten, auf welche man stösst, wenn man die sogenannte chemische Massenwirkung durch die Thätigkeit der chemischen Kräfte allein zu erklären versucht (§. 400), und sie geben eine befriedigende Erklärung für die Thatsache, dass im Allgemeinen das chemische Gleichgewicht von der Temperatur und von den relativen Mengen der reagirenden Stoffe abhängig befunden wird.

540. Durch die zufälligen Einzelvorgänge zwischen den Molecülen, welche unter besonderen Umständen chemisches Gleichgewicht herstellen, muss im Allgemeinen der Eintritt und Verlauf einer jeden chemischen Reaction bestimmt sein. Zwischen den einzelnen Molecülen ist eine Wechselwirkung immer möglich, sobald dieselben unter geeigneten Umständen zusammentreffen, in solchem Bewegungszustande, dass die chemischen Kräfte eine veränderte Anordnung der Atome herbeiführen können. Allein die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen den Molecülen bedingt noch nicht, dass sich die betreffende Reaction an einem merklichen Theile der reagirenden Stoffe wirklich vollziehe. Denn es können unter denselben Umständen bei geeignetem Zusammentreffen der Molecüle auch noch andere Umsetzungen, und sogar die entgegengesetzte Reaction, möglich sein. Im Ganzen wird eine solche Veränderung zu Stande kommen, welche der Gesammtheit der möglichen Einzelvorgänge zwischen den Molecülen entspricht, und diese Veränderung wird einen solchen Gesammtzustand hervorbringen, welcher durch jene Einzelvorgänge nicht mehr gestört werden kann.

Für alle chemischen und physikalischen Vorgänge, welche auf einer Aenderung in der Anordnung oder in dem Bewegungszustande der Atome und Molecüle beruhen, gilt gemeinsam, dass sie zu einem Endzustande hinführen müssen, welcher erhalten bleibt, weil bei diesem Zustande alle zufälligen Einzelvorgänge, die zwischen den Molecülen möglich sind, sich aufheben und ausgleichen. Es ist dieses der wahrscheinlichste Zustand des Systems. Ein besonders deutliches Beispiel bietet die Diffusion der Gase. Die zufälligen Bewegungen der Gasmolecüle könnten jede beliebige Vertheilung zweier gemischter Gase in dem verfügbaren Raume herbeiführen. Es stände selbst einer vollständigen Sonderung der Gemengtheile keinerlei mechanisches Hinderniss im Wege. Aber die Wahrscheinlichkeit ist ausserordentlich gering, dass jemals alle Molecüle einer Art sich in einem Theile, alle anderen Molecüle in dem anderen Theile des Gefässes ansammeln. Dagegen besteht die grösste Wahrscheinlichkeit, dass die Wärmebewegungen, deren Richtung und Geschwindigkeit nur durch Zufall geregelt erscheint, die Gase in allen Theilen des Gefässes gleichmässig mischen, und wenn dieser Zustand gleichmässiger Mischung eingetreten, ist es höchst unwahrscheinlich, dass derselbe durch die Wärmebewegungen jemals wieder gestört werde. Der wahrscheinlichste Zustand gleichmässiger Mischung tritt auch in Wirklichkeit ein und bleibt erhalten.

In gleicher Weise muss durch chemische Vorgänge immer der wahrscheinlichste Zustand des betrachteten Systems herbeigeführt werden, und wenn man diesen wahrscheinlichsten Zustand kennen würde, so könnte man auch vorhersehen, welche Veränderungen von einem beliebigen anderen Zustande aus möglich wären. Die Aufgabe der chemischen Dynamik wäre gelöst.

Man könnte nun, um dieser Lösung näher zu kommen, direct zu bestimmen versuchen, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich die möglichen Vorgänge zwischen den einzelnen Molecülen zu vollziehen streben, und welche Wirkungen derselben folglich im Ganzen am wahrscheinlichsten zu Tage treten werden. Auf diesem Wege wurde beispielsweise in §. 537

vorgegangen; es wurde untersucht, in welcher Weise die Temperaturen der einzelnen Molecüle eines dissociationsfähigen Gases vermuthlich von der Mitteltemperatur abweichen, und danach wurde geschlossen, wie viele Molecüle bei gegebener Mitteltemperatur sich wahrscheinlich zersetzen werden, wie viele unzersetzt bleiben. Solche Betrachtungen müssen sich indessen stets auf hypothetische Annahmen stützen, da wir über die molecularen Vorgänge keine näheren thatsächlichen Kenntnisse haben. Die Lösung der gestellten Aufgabe stösst überdies auf sehr beträchtliche mathematische Schwierigkeiten. Man ist darum bisher zu keinen Resultaten von allgemeinerem Interesse gelangt.

541. Auf einem anderen Wege scheint mehr Aussicht zum Ziele zu kommen, vermöge eines allgemeinen Princips, auf welches die mechanische Wärmetheorie geleitet hat. Dieses Princip sagt aus, dass *alle natürlichen Vorgänge die gemeinsame Tendenz haben, die Materie gegen einen bestimmten Grenzzustand hinzuführen*, welchen die mechanische Wärmetheorie näher definirt (vergl. §. 544). Jede Veränderung, welche in einem materiellen Systeme durch die Wechselwirkung der Theile desselben zu Stande kommt, bringt das System jenem Grenzzustande näher, und bis jetzt kennt man keine natürlichen Vorgänge, durch die eine solche Annäherung an den Grenzzustand wieder rückgängig gemacht werden könnte. In jedem abgegrenzten materiellen Systeme, auf welches von aussen keine Kräfte einwirken, ist jede weitere Veränderung unmöglich, wenn das System dem Grenzzustande möglichst nahe gekommen ist. Das System befindet sich alsdann in dem wahrscheinlichsten Zustande, von welchem vorher (§. 540) gesagt wurde, dass alle chemischen und physikalischen Vorgänge denselben herbeizuführen streben.

Das ausgesprochene Princip gestattet daher wichtige Schlüsse in Bezug auf den Verlauf der molecularen Vorgänge, auch ohne nähere Kenntniss der Atom- und Molecularkräfte, und es verspricht ähnliche Dienste für die Entwickelung der chemischen Dynamik zu leisten, wie schon das erste Grundprincip der mechanischen Wärmetheorie, das Princip von der Erhaltung der Energie (§. 421). Während das erste Princip bestimmt, welche Energie*mengen* verschiedener Form bei physikalischen und chemischen Vorgängen aus einander entstehen können, giebt das zweite Princip an, unter welchen Umständen überhaupt verschiedene Energie*formen* in einander sich umwandeln lassen. Es soll hier in Kürze angedeutet werden, wie man zu jenem *zweiten Principe* gelangt, und wie dasselbe auf chemische Vorgänge angewendet werden kann.

542. Man unterscheidet in der mechanischen Wärmetheorie zunächst zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Vorgängen. *Nicht umkehrbar* sind deutlich z. B. der Uebergang von Wärme von heisseren auf kältere Körper, die Verwandlung kinetischer Energie, welche ein bewegter Körper inne hat, in Wärme durch Reibung, die Vermischung zweier Gase durch Diffusion, die meisten chemischen Processe, die unter grosser Wärmeentwickelung verlaufen etc. Es soll nicht behauptet werden, dass diese und ähnliche Vorgänge überhaupt nicht rückgängig gemacht werden könnten, sondern nur, dass die Umkehrung unter den Umständen nicht möglich ist, unter welchen die betreffenden Vorgänge selbst stattgefunden haben, oder dass die Umkehrung nicht *von selbst* eintritt.

Wenn z. B. ein schwerer Körper fällt und durch Reibung oder Stoss Wärme erzeugt, so ist dieser Vorgang nicht umkehrbar unter den Umständen, unter welchen er stattgefunden hat. Die erzeugte Wärme kann wohl wieder in Arbeit verwandelt und durch Aufwendung dieser Arbeit kann der Körper wieder auf die Höhe gebracht werden, auf welcher er sich vor dem Falle befand; aber dies kann nur geschehen, indem man andere Kräfte eingreifen lässt, welche im Momente des Fallens nicht thätig waren. Von selbst kann die Energie, welche als Wärme auf die einzelnen Molecüle zerstreut wurde, niemals wieder sich sammeln, um den schweren Körper in die Höhe zu bringen.

In diesem Sinne sind alle die genannten Veränderungen nicht umkehrbar und streng genommen giebt es überhaupt keine natürliche Vorgänge, die umkehrbar wären. In Folge der Wärmeleitung, der Diffusion, der Reibung und mancher anderer mit der Reibung verwandter Vorgänge, welche alle Veränderungen in der Natur begleiten, wird die vollkommene Umkehrbarkeit dieser Veränderungen vereitelt. Solche nebensächliche Vorgänge, welche die Umkehrbarkeit stören, kann man zwar immer beliebig einschränken, aber praktisch niemals ganz vermeiden. Die vollkommene Umkehrbarkeit erscheint daher als Grenzfall, welcher sich nur in Gedanken verwirklichen lässt. Die Volumänderungen eines Gases z. B. würden nur dann umkehrbar sein können, wenn während derselben in jedem Momente der äussere Druck gleich der augenblicklichen Spannung des Gases wäre, weil nur in diesem Falle keine Bewegungen entständen, die durch Reibung wieder vernichtet werden müssten. Desgleichen könnte der Uebergang von Wärme von einem Körper auf einen anderen nur umkehrbar sein, wenn diese Körper in jedem Augenblicke während des Ueberganges gleiche Temperatur hätten, weil sonst die Wärme nur von dem heisseren auf den kälteren Körper, aber nicht zurückströmen könnte. Solche Bedingungen werden bei keinem wirklichen Vorgange erfüllbar sein. Aber die idealen umkehrbaren Vorgänge, bei welchen man sich diese Bedingungen erfüllt denkt, können durch Rechnung verfolgt werden, so weit als es der Zweck gegenwärtiger Betrachtungen erfordert.

Alle *nicht umkehrbaren* Veränderungen müssen in einem und demselben Sinne vor sich gehen, wenn das oben ausgesprochene Princip Geltung haben soll. Durch alle diese Veränderungen muss *eine Annäherung an den angestrebten Grenzzustand* herbeigeführt werden. Nur die idealen umkehrbaren Vorgänge würden in dieser Beziehung keine Veränderung hervorbringen.

543. Die Annäherung an den Grenzzustand wird nun gemessen durch eine von dem Zustande des betrachteten Systems abhängige Grösse, welche *Entropie* genannt worden ist. Die Entropie eines Körpers oder eines Systems *nimmt stets zu*, wenn demselben Energie *in Form von Wärme* zugeführt wird, und zwar beträgt die *Zunahme* Q/T, wenn die Wärmemenge Q bei der absoluten Temperatur T zugeführt worden und wenn die Zuführung *in umkehrbarer Weise* stattgefunden hat. Die *Abgabe* von Wärme bei der gleichen Temperatur unter derselben Voraussetzung bedingt eine *Verminderung* der Entropie um denselben Betrag. Wenn mehrere Wärmemengen bei verschiedenen Temperaturen zu- oder abgeführt werden, so ist die entsprechende Aenderung der En-

tropie gleich der algebraischen Summe der Quotienten Q/T, wobei jede aufgenommene Wärmemenge positiv, jede abgegebene negativ zu rechnen ist. Im Allgemeinen kann jede unendlich kleine Wärmemenge dQ bei anderer Temperatur zugeführt oder entzogen werden, und in diesem Falle geht die Summe, welche die Aenderung der Entropie darstellt, in das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ über. — Welche sonstigen Veränderungen durch die Zufuhr von Wärme in dem betreffenden Systeme hervorgebracht werden und in welche andere Energieformen die zugeführte Wärme etwa umgewandelt wird, kommt nicht in Betracht, wenn nur diese Veränderungen in umkehrbarer Weise vor sich gehen. Man kann daher nach den gemachten Festsetzungen die Aenderung der Entropie für jede Aenderung in dem Zustande eines Körpers oder Systems bestimmen (§. 544). Wie gross die Entropie eines Systems im Ganzen sei, kann man nicht ermitteln, so wenig als man den gesammten Energieinhalt (§. 422) bestimmen kann. Es genügt aber auch zu wissen, wie sich die Entropie mit dem Zustande ändert.

Die Entropie lässt nun erkennen, welche Veränderungen in einem Systeme möglich sind, weil man nachweisen kann, dass erstens in jedem bestimmten Zustande des Systems die Entropie einen bestimmten Werth haben muss, und zweitens, dass durch jede wirklich stattfindende Veränderung des Systems die Entropie nur zunehmen, niemals abnehmen kann, wenn keine Einwirkung von ausserhalb des Systems stattfindet.

Um diese Eigenschaften der Entropie aufzudecken, geht die mechanische Wärmetheorie von dem Grundsatze aus, dass die Wärme niemals von einem kälteren auf einen heisseren Körper übergehen könne, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt. Dieser Satz kann als einfachster Ausdruck des in §. 541 ausgesprochenen Princips gelten; er fasst alle die Erfahrungen, auf welche sich jenes Princip stützt, in Kürze zusammen, und alle weiteren Folgerungen können daraus abgeleitet werden. Keine bisherige Erfahrung widerspricht dem Satze oder den Folgerungen aus demselben.

Man denke sich nun einen sogenannten Kreisprocess (§. 419), der so beschaffen ist, dass das betrachtete System nach einer Reihe umkehrbarer Veränderungen wieder in denselben Zustand zurückkehrt, von welchem ausgegangen worden, und dass keine sonstige Veränderung übrig bleibt, als nur Uebertragung von Wärmemengen zwischen Körpern verschiedener Temperatur und Verwandlung von Wärme in mechanische Arbeit oder umgekehrt. Die Aenderung der Entropie durch einen solchen Process müsste gleich Null sein, wenn, wie behauptet wird, die Entropie bei demselben Zustande stets denselben bestimmten Werth annimmt. Wenn also wieder dQ eine bei der Temperatur T zugeführte kleine Wärmemenge bedeutet, so müsste, über den ganzen Kreisprocess ausgedehnt, $\int \frac{dQ}{T} = 0$ sein. Man kann sich leicht überzeugen, dass bei gewissen einfachen Kreisprocessen diese Bedingung wirklich erfüllt wäre, wenn dieselben in umkehrbarer Weise geleitet würden, z. B. wenn durch

die Ausdehnung und Compression eines Gases bei verschiedenen Temperaturen Wärme in Arbeit verwandelt wird. Gäbe es nun irgend einen anderen umkehrbaren Kreisprocess, bei welchem jenes Integral nicht gleich Null wäre, so könnte man diesen Process immer in dem Sinne verlaufen lassen, dass das Integral grösser als Null würde; es genügt daher, diesen Fall weiter zu betrachten. Der positive Werth des Integrals könnte nun davon herrühren, dass dem System mehr Wärme zugeführt als entzogen und dass der Ueberschuss der Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt worden ist. Diese Verwandlung kann man sich aber durch einen anderen umkehrbaren Kreisprocess, für welchen die Bedingung $\int \frac{dQ}{T} = 0$ gilt, rückgängig gemacht denken. Alsdann bliebe nur noch Uebertragung von Wärme zwischen Körpern verschiedener Temperatur übrig und in diesem Falle würde der positive Werth des Integrals bedeuten, dass die Abgabe einzelner Wärmemengen bei höherer Temperatur erfolgt sei als die Aufnahme. Es wäre Wärme von kälteren auf heissere Körper übertragen worden, was nach dem obigen Grundsatze nicht möglich sein soll. Es kann daher auch keine umkehrbare Kreisprocesse geben, bei welchen das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ nicht gleich Null ist, oder mit anderen Worten, durch den Kreisprocess wird die Entropie des Systems nicht geändert. Die Entropie eines Systems nimmt also immer den gleichen Werth wieder an, wenn das System in denselben Zustand gelangt ist.

Was die Gleichung $\int \frac{dQ}{T} = 0$ in mathematischer Form ausspricht, wird der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genannt. Ueber die wichtigen Anwendungen, welche dieser Satz in der Wärmelehre gefunden hat, ist hier nur zu sagen, dass sich dieselben stets an der Erfahrung bewährten. Der Beweis des Satzes gilt aber auch für solche Kreisprocesse, welche chemische Veränderungen einschliessen, und der Satz muss daher auch auf chemische Vorgänge anwendbar sein. In der That ist die in §. 528 geprüfte und bestätigte Beziehung zwischen der Dissociationsspannung und der Wärmemenge, welche bei der Dissociation verbraucht wird, eine unmittelbare Folgerung aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie (vergl. §. 108 der physikalischen Abtheilung).

544. Aus dem oben ausgesprochenen Grundsatze folgt in ganz ähnlicher Weise, dass durch jede wirklich eintretende für sich allein nicht umkehrbare Veränderung in dem Zustande eines materiellen Systems dessen Entropie stets nur grösser werden kann. Denn man kann sich jede solche Veränderung als Theil eines (nicht umkehrbaren) Kreisprocesses denken, durch welchen das System wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgebracht wird. Wenn sich nun die Entropie durch die betrachtete Veränderung vermindert hätte, so müsste diese Verminderung im weiteren Verlaufe des Kreisprocesses ausgeglichen worden sein, und in Folge dessen müsste sich das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ grösser als Null finden.

Alsdann könnte man es wieder durch Combination mit anderen umkehrbaren Kreisprocessen so einrichten, dass nichts übrig bliebe, als Uebertragung von Wärme zwischen Körpern verschiedener Temperatur. Durch diese Kreisprocesse würde der Werth des Integrals nicht mehr geändert; derselbe bliebe positiv. Dies würde aber wieder bedeuten, dass Wärme von kälteren auf wärmere Körper übertragen worden sei, was unmöglich sein soll. Es ist daher auch unmöglich, dass durch die betrachtete Veränderung die Entropie vermindert worden ist. Die Entropie kann durch nicht umkehrbare Veränderungen stets nur vermehrt werden.

Man erkennt nun, wie die gemeinschaftliche Tendenz aller natürlichen Vorgänge durch die Entropie näher charakterisirt ist. Alle solche Vorgänge sind nicht umkehrbar; die Umkehrbarkeit erscheint als Grenzfall, der nur in Gedanken zu verwirklichen ist. Alle natürlichen Vorgänge vermehren daher die Entropie. Veränderungen, durch welche die Entropie eines Systems vermindert werden würde, sind ohne Einwirkung von ausserhalb des Systems unmöglich. Der Grenzzustand, welchem die natürlichen Vorgänge zustreben, ist erreicht, wenn die Entropie so gross als möglich geworden ist.

545. Nachdem nun die Eigenschaften der Entropie bekannt sind, kann untersucht werden, ob bei irgend einer Veränderung in einem Systeme die Entropie desselben zu- oder abnehmen würde, um dadurch zu erfahren, ob diese Veränderung möglich ist oder nicht.

Die Wärmelehre beschäftigt sich hauptsächlich mit Vorgängen, bei welchen Wärme und mechanische Energie oder Arbeit in einander verwandelt werden, und sie kommt zu dem Schlusse, dass ein Vorrath von mechanischer Energie nach Belieben vollständig in Wärme oder auch in andere Formen der Energie übergehen könne, dass aber ein Vorrath von Wärme nur zum Theil und nur unter gewissen Bedingungen der Verwandlung in mechanische Energie fähig sei. Die mechanische Energie wird aus diesem Grunde als frei verwandelbare, die Wärme dagegen als gebundene Energie bezeichnet.

Aus einem Theile eines Wärmevorraths von bestimmter Temperatur kann durch Kreisprocesse mechanische Arbeit erzeugt werden; der Rest bleibt aber dabei Wärme und geht als solche auf Körper mit niedrigerer Temperatur über. Durch den Uebergang der Wärme von heisseren auf kältere Theile des Systems wird nämlich dic Entropie vermehrt. Denn wenn die Wärmemenge Q dem System bei der Temperatur T entzogen und bei der Temperatur T' wieder zugeführt wird, so beträgt nach §. 543 die Aenderung der Entropie: $Q/T' - Q/T$, und diese Differenz ist positiv, wenn die Temperatur T', bei welcher die Wärme aufgenommen worden, grösser ist als T. Durch die Verwandlung von Wärme in Arbeit wird dagegen die Entropie vermindert, weil die umgewandelte Wärme dem Systeme entzogen und keine Energie in Form von Wärme dafür zugeführt wird. Diese Verminderung muss nun durch den gleichzeitigen Wärmeübergang ausgeglichen werden, da die Entropie im Ganzen nicht abnehmen darf. Aus diesem Grunde ist bei Kreisprocessen, welche keine Aenderung in dem Zustande des betreffenden Systems hinterlassen, die Verwandlung von Wärme in mechanische Arbeit stets noth-

wendig mit einem Uebergange von Wärme von heisseren auf kältere Körper verknüpft.

Man hat nun dieses Resultat öfter in missverständlicher Anwendung auch auf chemische Vorgänge, bei welchen Wärme in innere Arbeit oder chemische Energie verwandelt wird, übertragen wollen. Dem gegenüber muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die oben erwähnten Betrachtungen der mechanischen Wärmetheorie sich nur auf die Erzeugung von mechanischer Arbeit aus Wärme beziehen, und dass auch die Erzeugung mechanischer Arbeit nur in dem Falle an einen Uebergang von Wärme von heisseren auf kältere Körper nothwendig gebunden erscheint, wenn sie durch einen Kreisprocess zu Stande kommt, welcher keinerlei Veränderung in dem Zustande des betrachteten Systems hinterlässt. Wenn sich aber gleichzeitig der Zustand des Systems bleibend ändert, kann wohl mechanische Arbeit aus Wärme erzeugt werden, auch ohne dass ein Wärmeübergang zwischen Körpern verschiedener Temperatur betheiligt ist. Wenn z. B. Wasser von 100° unter einen Druck gebracht wird, der kleiner als eine Atmosphäre ist, so verdampft ein Theil desselben; die Dampfspannung überwindet dabei den äusseren Druck und erzeugt mechanische Arbeit. Gleiches geschieht, wenn der äussere Druck über einem dissociationsfähigen Körper kleiner ist als die Spannung der gasförmigen Dissociationsproducte. Die erzeugte mechanische Arbeit stammt in beiden Fällen aus den Wärmevorräthen des Systems. Durch Zufuhr von Wärme kann die Temperatur während der betrachteten Vorgänge constant erhalten werden und die zugeführte Wärme kann den umgebenden Körpern entnommen werden, deren Temperatur nicht höher zu sein braucht als die ursprüngliche Temperatur des Systems. Wenn keine Wärme zugeführt wird, so kühlt sich das System ab, und dann ist jeder Uebergang von Wärme zwischen Körpern verschiedener Temperatur ausgeschlossen. — In jedem Falle wird indessen, wie bei den vorher betrachteten Kreisprocessen, nur ein Theil des gesammten Wärmevorrathes in mechanische Energie verwandelt, und der Rest der Wärme muss zwar nicht nothwendig niedrigere Temperatur annehmen, aber derselbe befindet sich nach dem Vorgange in einem Körper von anderem Zustande. Durch diesen Umstand muss man sich jetzt die Verminderung der Entropie ausgeglichen denken, welche der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit entspricht.

Bei den betrachteten Vorgängen, bei der Verdampfung und bei der Dissociation, wird stets neben mechanischer Energie auch innere Arbeit oder chemische Energie aus Wärme erzeugt. Daraus geht schon hervor, dass die letztere Umwandlung gleichfalls nicht nothwendig mit einem Uebergange von Wärme von heisseren auf kältere Körper verbunden sein muss, wie die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie durch Kreisprocesse. Die Verwandlung von Wärme in chemische Energie und ebenso die umgekehrte Verwandlung von chemischer Energie in Wärme ist aber, abgesehen von der Temperatur, stets an eine Aenderung in dem Zustande des betroffenen Systems geknüpft. Durch Kreisprocesse kann eine derartige Verwandlung nicht zu Stande kommen. Die Beziehung der Wärme zur chemischen Energie muss darum anders aufgefasst werden als zur mechanischen. Die Umwandlung jener beiden Energieformen in einander kann nicht von den begleitenden Zustands-

änderungen getrennt werden und man kann nicht sagen, dass diese Umwandlung in einem Sinne stets eine Verminderung der Entropie bedinge, wie es die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie thut. Die chemische Energie, obgleich sie als potentielle Energie der Atome und Molecüle aufzufassen ist (§. 421), muss doch in Bezug auf ihre Verwandelbarkeit von anderer Art sein als die potentielle mechanische Energie, welche von der relativen Lage endlicher Massen abhängt.

Wenn die chemische Energie von derselben Art wäre wie die mechanische Arbeit, so müsste sie sich wie die letztere frei und vollständig in beliebige andere Formen der Energie umwandeln lassen. Die Erfahrung lehrt aber, dass dies nicht der Fall ist. Mechanische Arbeit, und ebenso die frei verwandelbare kinetische Energie bewegter endlicher Massen, kann in Wärme von jeder beliebigen Temperatur umgesetzt werden; im Princip wenigstens besteht kein Hinderniss, einen noch so heissen Körper durch Reibung höher zu erhitzen. Diejenige Wärme dagegen, welche durch chemische Processe, namentlich durch die Bildung von Verbindungen aus den Elementen oder aus einfacheren Bestandtheilen, sich entwickelt, kann nicht bei jeder beliebigen Temperatur erzeugt werden. Denn bei einer gewissen mehr oder weniger hohen Temperatur erleiden sehr viele und wahrscheinlich alle chemischen Verbindungen vollständige Dissociation, und oberhalb dieser Temperatur können sie sich nicht mehr bilden. Es wurde z. B. gezeigt (§. 524), dass durch die Verbrennung von Wasserstoff niemals diejenige Temperatur erreicht wird, auf welche die Verbrennungsproducte durch die gesammte Verbrennungswärme erhitzt werden könnten, weil bei hoher Temperatur nur ein Theil des Wasserdampfes unzersetzt bestehen kann. Die Menge des unzersetzten Wasserdampfes wird verhältnissmässig immer kleiner, je höher die Verbrennungstemperatur steigt, und wenn man Wasserstoff und Sauerstoff bei hinlänglich hoher Temperatur zusammenbringen würde, so könnte sich gar kein Wasserdampf mehr bilden und folglich auch keine chemische Energie mehr in Wärme übergehen. Die chemische Energie des mit Sauerstoff gemischten Wasserstoffs kann daher nicht in Wärme umgewandelt werden, deren Temperatur höher ist als die Temperatur, bei welcher die Dissociation des Wasserdampfes vollendet ist, und Gleiches gilt für die chemische Energie jedes anderen Systems, wenn dissociationsfähige Producte ins Spiel kommen.

Mechanische Energie kann auch unter geeigneten Umständen vollständig in die Energie elektrischer Ströme umgewandelt werden und man hat bis vor nicht langer Zeit allgemein angenommen, dass dies auch für die chemische Energie gelte, welche durch die chemischen Processe in den galvanischen Batterien geliefert werden kann. Genauere Untersuchungen haben aber bestimmt gezeigt, dass dem nicht so ist. Nur ein Bruchtheil jener chemischen Energie kann im Allgemeinen in den Stromkreis übergehen; der Rest kommt als Wärme in den galvanischen Batterien zum Vorschein.

Nach diesen Erfahrungen besteht kein Zweifel, dass die chemische Energie nicht frei in andere beliebige Formen verwandelt werden kann. Ihre Verwandelbarkeit ist vielmehr beschränkt, wie die der Wärme, aus welcher sie unter Umständen entstehen kann. Man kann sich auch *vorstellen*, worauf diese Aehnlichkeit der chemischen Energie

wendig mit einem Uebergange von Wärme von heisseren auf kältere Körper verknüpft.

Man hat nun dieses Resultat öfter in missverständlicher Anwendung auch auf chemische Vorgänge, bei welchen Wärme in innere Arbeit oder chemische Energie verwandelt wird, übertragen wollen. Dem gegenüber muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die oben erwähnten Betrachtungen der mechanischen Wärmetheorie sich nur auf die Erzeugung von mechanischer Arbeit aus Wärme beziehen, und dass auch die Erzeugung mechanischer Arbeit nur in dem Falle an einen Uebergang von Wärme von heisseren auf kältere Körper nothwendig gebunden erscheint, wenn sie durch einen Kreisprocess zu Stande kommt, welcher keinerlei Veränderung in dem Zustande des betrachteten Systems hinterlässt. Wenn sich aber gleichzeitig der Zustand des Systems bleibend ändert, kann wohl mechanische Arbeit aus Wärme erzeugt werden, auch ohne dass ein Wärmeübergang zwischen Körpern verschiedener Temperatur betheiligt ist. Wenn z. B. Wasser von 100° unter einen Druck gebracht wird, der kleiner als eine Atmosphäre ist, so verdampft ein Theil desselben; die Dampfspannung überwindet dabei den äusseren Druck und erzeugt mechanische Arbeit. Gleiches geschieht, wenn der äussere Druck über einem dissociationsfähigen Körper kleiner ist als die Spannung der gasförmigen Dissociationsproducte. Die erzeugte mechanische Arbeit stammt in beiden Fällen aus den Wärmevorräthen des Systems. Durch Zufuhr von Wärme kann die Temperatur während der betrachteten Vorgänge constant erhalten werden und die zugeführte Wärme kann den umgebenden Körpern entnommen werden, deren Temperatur nicht höher zu sein braucht als die ursprüngliche Temperatur des Systems. Wenn keine Wärme zugeführt wird, so kühlt sich das System ab, und dann ist jeder Uebergang von Wärme zwischen Körpern verschiedener Temperatur ausgeschlossen. — In jedem Falle wird indessen, wie bei den vorher betrachteten Kreisprocessen, nur ein Theil des gesammten Wärmevorrathes in mechanische Energie verwandelt, und der Rest der Wärme muss zwar nicht nothwendig niedrigere Temperatur annehmen, aber derselbe befindet sich nach dem Vorgange in einem Körper von anderem Zustande. Durch diesen Umstand muss man sich jetzt die Verminderung der Entropie ausgeglichen denken, welche der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit entspricht.

Bei den betrachteten Vorgängen, bei der Verdampfung und bei der Dissociation, wird stets neben mechanischer Energie auch innere Arbeit oder chemische Energie aus Wärme erzeugt. Daraus geht schon hervor, dass die letztere Umwandlung gleichfalls nicht nothwendig mit einem Uebergange von Wärme von heisseren auf kältere Körper verbunden sein muss, wie die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie durch Kreisprocesse. Die Verwandlung von Wärme in chemische Energie und ebenso die umgekehrte Verwandlung von chemischer Energie in Wärme ist aber, abgesehen von der Temperatur, stets an eine Aenderung in dem Zustande des betroffenen Systems geknüpft. Durch Kreisprocesse kann eine derartige Verwandlung nicht zu Stande kommen. Die Beziehung der Wärme zur chemischen Energie muss darum anders aufgefasst werden als zur mechanischen. Die Umwandlung jener beiden Energieformen in einander kann nicht von den begleitenden Zustands-

änderungen getrennt werden und man kann nicht sagen, dass diese Umwandlung in einem Sinne stets eine Verminderung der Entropie bedinge, wie es die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie thut. Die chemische Energie, obgleich sie als potentielle Energie der Atome und Molecüle aufzufassen ist (§. 421), muss doch in Bezug auf ihre Verwandelbarkeit von anderer Art sein als die potentielle mechanische Energie, welche von der relativen Lage endlicher Massen abhängt.

Wenn die chemische Energie von derselben Art wäre wie die mechanische Arbeit, so müsste sie sich wie die letztere frei und vollständig in beliebige andere Formen der Energie umwandeln lassen. Die Erfahrung lehrt aber, dass dies nicht der Fall ist. Mechanische Arbeit, und ebenso die frei verwandelbare kinetische Energie bewegter endlicher Massen, kann in Wärme von jeder beliebigen Temperatur umgesetzt werden; im Princip wenigstens besteht kein Hinderniss, einen noch so heissen Körper durch Reibung höher zu erhitzen. Diejenige Wärme dagegen, welche durch chemische Processe, namentlich durch die Bildung von Verbindungen aus den Elementen oder aus einfacheren Bestandtheilen, sich entwickelt, kann nicht bei jeder beliebigen Temperatur erzeugt werden. Denn bei einer gewissen mehr oder weniger hohen Temperatur erleiden sehr viele und wahrscheinlich alle chemischen Verbindungen vollständige Dissociation, und oberhalb dieser Temperatur können sie sich nicht mehr bilden. Es wurde z. B. gezeigt (§. 524), dass durch die Verbrennung von Wasserstoff niemals diejenige Temperatur erreicht wird, auf welche die Verbrennungsproducte durch die gesammte Verbrennungswärme erhitzt werden könnten, weil bei hoher Temperatur nur ein Theil des Wasserdampfes unzersetzt bestehen kann. Die Menge des unzersetzten Wasserdampfes wird verhältnissmässig immer kleiner, je höher die Verbrennungstemperatur steigt, und wenn man Wasserstoff und Sauerstoff bei hinlänglich hoher Temperatur zusammenbringen würde, so könnte sich gar kein Wasserdampf mehr bilden und folglich auch keine chemische Energie mehr in Wärme übergehen. Die chemische Energie des mit Sauerstoff gemischten Wasserstoffs kann daher nicht in Wärme umgewandelt werden, deren Temperatur höher ist als die Temperatur, bei welcher die Dissociation des Wasserdampfes vollendet ist, und Gleiches gilt für die chemische Energie jedes anderen Systems, wenn dissociationsfähige Producte ins Spiel kommen.

Mechanische Energie kann auch unter geeigneten Umständen vollständig in die Energie elektrischer Ströme umgewandelt werden und man hat bis vor nicht langer Zeit allgemein angenommen, dass dies auch für die chemische Energie gelte, welche durch die chemischen Processe in den galvanischen Batterien geliefert werden kann. Genauere Untersuchungen haben aber bestimmt gezeigt, dass dem nicht so ist. Nur ein Bruchtheil jener chemischen Energie kann im Allgemeinen in den Stromkreis übergehen; der Rest kommt als Wärme in den galvanischen Batterien zum Vorschein.

Nach diesen Erfahrungen besteht kein Zweifel, dass die chemische Energie nicht frei in andere beliebige Formen verwandelt werden kann. Ihre Verwandelbarkeit ist vielmehr beschränkt, wie die der Wärme, aus welcher sie unter Umständen entstehen kann. Man kann sich auch vorstellen, worauf diese Aehnlichkeit der chemischen Energie

mit der Wärme beruht. Die chemische Energie haftet an den einzelnen Atomen und Molecülen wie die kinetische Energie der Wärmebewegung. Darum sind diese beiden Energieformen im Allgemeinen nicht im Stande, solche andere Formen der Energie aus sich zu erzeugen, welche eine bestimmte Ordnung oder eine gemeinsame Bewegung aller Theilchen endlicher Massen erfordern.

Die chemische Energie muss also zum Theil wenigstens als gebunden betrachtet werden, in demselben Sinne wie die Wärme. Deshalb kann die Wärme unter Umständen in chemische Energie übergehen, ohne dass die Menge der gebundenen Energie abnimmt, und in diesem Falle vermindert sich auch die Entropie nicht. Die Entropie ist proportional mit der Menge der gebundenen Energie eines Systems; sie würde nur dann abnehmen, wenn aus Wärme frei verwandelbare chemische Energie entstände, und nur eine solche Verwandlung ist nach der Theorie nicht möglich.

Wir haben nun gesehen, dass die grösste Mehrzahl aller chemischen Processe unter Wärmeentwickelung verlaufen (§. 485 ff.). Chemische Energie wird in Wärme verwandelt. Die Entropie erfährt dabei eine Vermehrung, wenn die verbrauchte chemische Energie zum Theil frei verwandelbar war; sie könnte aber ungeändert bleiben, wenn nur gebundene chemische Energie sich in Wärme umgesetzt hätte. In letzterem Falle wäre der Vorgang unter günstigen Umständen umkehrbar. Die meisten exothermischen Vorgänge lassen sich jedoch nicht in der Weise umkehren, dass die verbrauchte chemische Energie unmittelbar wieder aus Wärme erzeugt wird. Daraus folgt, dass die chemische Energie, welche bei diesen Vorgängen in Wärme übergegangen ist, in frei verwandelbarer Form vorhanden war.

In anderen Fällen aber zeigte sich mit Bestimmtheit eine Umwandlung von Wärme in chemische Energie und zwar nicht nur bei Zersetzungen (§. 493), sondern auch bei Umsetzungen (§. 494 ff.). Der Satz, dass nur exothermische Reactionen möglich seien, wurde mit den Thatsachen nicht in Uebereinstimmung gefunden (§. 503); er wird aber auch von der Theorie nicht gefordert. Endothermische Reactionen können nach dem oben Gesagten gleichfalls stattfinden, wenn nur die erzeugte chemische Energie von derselben beschränkten Verwandelbarkeit ist, wie die verbrauchte Wärme. Der Eintritt und Verlauf chemischer Reactionen ist nicht nothwendig an die Bedingung geknüpft, dass chemische Energie in Wärme verwandelt werde, sondern allgemeiner daran, dass gebundene Energie nicht in freie übergehe, oder mit anderen Worten, dass die Entropie, mit welcher die gebundene Energie proportional ist, nicht abnehme.

546. Um in einzelnen Fällen genauer den Zusammenhang zwischen dem Verlauf chemischer Reactionen und der Entropie zu verfolgen, müsste man Sinn und Grösse der Aenderung bestimmen, welche die Entropie durch den betreffenden Vorgang erfährt. Dies kann nach §. 543 geschehen, indem man den Vorgang in umkehrbarer Weise zu Stande kommen lässt und die Wärmemengen misst, welche während dessen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden. Die Summe, welche durch das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ dargestellt wird, giebt alsdann die gesuchte Aenderung

der Entropie an. Für die eigentlich chemischen Veränderungen ist dies jedoch selten möglich. Die Dissociation kann zwar in umkehrbarer Weise geleitet werden, allein nur verhältnissmässig wenige Veränderungen kommen durch Dissociation zu Stande, und für diese gerade wäre es wünschenswerth, die Entropieänderung auf anderem unabhängigen Wege zu ermitteln, um zu bestätigen, dass dieselbe wirklich positiv ist. Ein anderes Mittel bietet unter Umständen die Elektrolyse; doch ist auch davon nur in seltenen Fällen Gebrauch zu machen.

Leichter gelingt es, die Aenderungen der Entropie für die physikalischen Veränderungen zu bestimmen, welche die chemischen Processe zu begleiten pflegen, namentlich für die Aenderungen der Dichte gasförmiger oder der Concentration gelöster Stoffe. Denn solche Aenderungen können auch für sich allein, unabhängig von chemischen Processen, zu Stande gebracht und in umkehrbarer Weise geleitet werden. Dadurch wird es möglich, wenigstens den Einfluss des physikalischen Zustandes der reagirenden Stoffe auf den Verlauf der Reaction und dessen Zusammenhang mit den Aenderungen der Entropie näher zu verfolgen.

Am einfachsten bestimmt sich, in welcher Weise die Entropie von der Dichtigkeit eines gasförmigen Stoffes abhängt. Bei der Ausdehnung eines Gases, welches wir uns dem vollkommenen Gaszustande hinreichend nahe denken (§§. 146, 443), wird Wärme nur verbraucht, um die Arbeit zu liefern, welche zur Ueberwindung des äusseren Druckes nöthig ist. Vermehrt sich das Volum v um dv unter dem Drucke p, so ist die zu leistende Arbeit $p\,dv$ und die dazu verbrauchte Wärmemenge $dQ = A\,p\,dv$ (§. 419). Soll nun die Ausdehnung in umkehrbarer Weise stattfinden, so muss der äussere Druck in jedem Momente gerade gleich der augenblicklichen Spannung des Gases sein (§. 542), welche Spannung durch das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz bestimmt wird. Es muss $p\,v = R\,T$ oder $p = R\,T/v$ sein, wenn T die herrschende absolute Temperatur bedeutet. Die Vermehrung der Entropie durch die Volumzunahme dv beträgt alsdann:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{A\,p\,dv}{T} = A\,R\,\frac{dv}{v},$$

und wenn das Volum des Gases allmälig von v_0 auf v zunimmt, so wächst die Entropie um den Betrag des Integrals $\int_{v_0}^{v} AR\,\frac{dv}{v}$ oder nach Ausführung der Integration um $A\,R\,log.\,nat.\,\frac{v}{v_0}$. Bezeichnet man mit S die Entropie bei dem Volum v und mit S_0 bei dem Anfangsvolum v_0, beide Male bei derselben Temperatur T, so ist:

$$S = S_0 + A\,R\,log.\,nat.\,\frac{v}{v_0}.$$

Der gewonnene Ausdruck sagt, dass die Entropie einer Gasmenge bei constanter Temperatur um so grösser ist, je grösser das Volum oder je kleiner die Dichte des Gases; sie wächst in logarithmischem Verhältniss mit dem Volum. Wenn daher bei einem chemischen Processe in einem Systeme ein Gas verschwindet (sei es durch

Condensation, durch Auflösung oder durch den Eintritt in eine feste oder flüssige chemische Verbindung), so wird dadurch eine Verminderung der Entropie bewirkt, die um so grösser ist, je geringer die Dichtigkeit des Gases war, wenn sonst Alles in gleicher Weise vor sich geht. Diese Verminderung kann nun ausgeglichen und überwogen werden durch die sonstigen Aenderungen der Entropie während des betreffenden Vorganges, und in diesem Falle ist der Vorgang möglich. Aber es ist auch denkbar, dass die Ausgleichung nur bei grosser Dichtigkeit des Gases eintritt, während bei geringerer Dichte die Verminderung der Entropie überwiegen würde. Alsdann könnte der Vorgang, bei welchem das Gas verschwindet, nur bei grosser Dichtigkeit dieses Gases zu Stande kommen, bei geringer Dichte aber nicht mehr. Dagegen würde die Entropie eine Vermehrung erfahren, wenn das Gas, statt zu verschwinden, durch den umgekehrten Vorgang erzeugt würde, und dieser umgekehrte Vorgang könnte unter solchen Umständen, bei hinreichend kleinem Druck, wenn das entstehende Gas geringe Dichtigkeit annimmt, eintreten.

Wir haben genug Beispiele kennen gelernt, bei welchen sich ein solcher Zusammenhang der Erscheinungen wirklich zeigt. Die Condensation eines Gases tritt unter sonst gleichen Umständen nur ein, wenn man den Druck, von welchem die Dichte abhängt, bis zu einer gewissen Höhe steigert; bei kleinerem Druck findet umgekehrt Verdampfung statt (§. 511). Flüssigkeiten absorbiren von einem Gase, mit welchem sie in Berührung sind, um so mehr, je höher der herrschende Druck ist, und sie entlassen von dem gelösten Gase, wenn der Druck vermindert wird (§. 46). Alle dissociirbaren Stoffe, deren Bestandtheile gasförmig sind, erleiden Dissociation nur, so lange die Dichtigkeit der gasförmigen Producte eine gewisse Grenze nicht übersteigt, während darüber hinaus, bei grösserer Dichte, die Verbindung aus den Bestandtheilen sich bildet (§. 529). Alle diese Erscheinungen finden ihre gemeinsame Erklärung in dem Umstande, dass die Entropie der Gase mit abnehmender Dichte grösser wird.

Die Concentration einer Lösung kann man dadurch in umkehrbarer Weise verändern, dass man einen Theil des Lösungswassers verdampfen lässt und den Wasserdampf nachträglich für sich condensirt. Dieser Vorgang wird gleichfalls unter der Bedingung umkehrbar, dass die Verdampfung und Condensation unter Drucken vor sich geht, die in jedem Moment gleich der augenblicklichen Dampfspannung sind; und wenn man sich unter solchen Umständen die zugeführten und entzogenen Wärmemengen gemessen denkt, so kann man danach die Aenderung der Entropie berechnen, welche der bewirkten Concentrationsänderung entspricht. Man gelangt dabei freilich nicht zu einem so einfachen Ausdruck, wie bezüglich der Dichtigkeitsänderungen von Gasen. Es mag darum hier genügen anzuführen, dass die Entropie gelöster Stoffe, ähnlich wie bei Gasen, um so grösser ist, je geringer die Concentration oder die Dichte der gelösten Stoffe in der Lösung. Darum erklärt sich in entsprechender Weise zum Theil wenigstens der Einfluss, welchen die verschiedene Concentration auf den Verlauf mancher Reactionen zwischen gelösten Stoffen nach den früher (§§. 361, 387, 499) mitgetheilten Beobachtungen ausübt.

Die Entropie wird ohne Zweifel ausser von der Dichtigkeit und der Concentration auch von den sonstigen veränderlichen Eigenschaften der

Stoffe abhängen. Sie wird z. B. verschieden gross sein in verschiedenen Aggregatzuständen oder in verschiedenen Modificationen eines Stoffes. Darum kann man wohl vorhersehen, dass der Verlauf mancher chemischer Reactionen auch durch solche Verschiedenheiten in dem Zustande der reagirenden Stoffe beeinflusst sein könne. Der Zusammenhang ist jedoch bisher nicht näher untersucht.

547. Durch die Aenderungen der Entropie wird aber nicht nur der Verlauf chemischer Reactionen bestimmt, sondern auch der Eintritt des chemischen Gleichgewichts, und aus den Eigenschaften der Entropie müssen sich die Bedingungen, welche das chemische Gleichgewicht beherrschen, in mathematischer Form ableiten lassen.

Zunächst ergiebt sich, aus welchem Grunde überhaupt eine chemische Reaction zum Stillstand kommen kann, ehe sie die ganze Masse der reagirenden Stoffe ergriffen hat. Während nämlich die Reaction voranschreitet, ändern die reagirenden Stoffe im Allgemeinen neben ihrer chemischen Zusammensetzung auch ihren Zustand in anderer Beziehung. Es können z. B. Gase oder Flüssigkeiten aus festen Körpern entstehen, flüssige oder gasförmige Stoffe können sich in wechselndem Verhältniss mischen, Gase können ihre Dichte, Lösungen ihre Concentration ändern etc., und jede solche Veränderung, welche unter den herrschenden Umständen nothwendig mit dem chemischen Vorgange verknüpft ist, trägt zur Vermehrung oder Verminderung der Entropie bei. Dadurch wird es aber möglich, dass die Vermehrung der Entropie, welche anfänglich den Fortschritt der Reaction begleiten muss, allmälig kleiner wird, und dass, bei einem gewissen Punkte angelangt, der weitere Fortschritt der Reaction nur noch eine Verminderung der Entropie bedingen könnte. In diesem Momente aber muss die betreffende Reaction zum Stillstand kommen, da kein Vorgang möglich ist, durch welchen die Entropie eines Systems ohne äussere Einwirkung vermindert würde.

Wenn z. B. ein gasförmiger Stoff sich bei constantem Volum und bei constanter Temperatur in gasförmige Bestandtheile spaltet (z. B. Wasserdampf in höherer Temperatur in einem verschlossenen Gefässe), so findet zunächst eine Veränderung der Entropie (angenommen eine Verminderung) statt, in Folge der Verwandlung von Wärme in chemische Energie; ferner aber tritt eine Vermehrung der Entropie ein, weil die Dichte des zersetzten Gases kleiner wird, eine Verminderung dagegen, weil die Dichte der gasförmigen Zersetzungsproducte grösser wird. Die Entropie des Systems wird also am grössten sein, wenn möglichst wenig von dem Gase zersetzt und wenn gleichzeitig die Dichtigkeit desselben möglichst klein geworden und die Dichtigkeit der gasförmigen Zersetzungsproducte möglichst klein geblieben ist. Diese Bedingung wird im Allgemeinen nicht bei vollständiger Zersetzung erfüllt sein und darum stellt sich Gleichgewicht ein, wenn die Zersetzung einen bestimmten Theil des Gases ergriffen hat.

Eine jede Reaction kann nur beginnen und sich fortsetzen, wenn durch dieselbe im Ganzen die Entropie des betreffenden Systems vermehrt wird; sie muss aufhören in dem Momente, in welchem die Vermehrung der Entropie durch die gleichzeitige Verminderung anfängt überwogen zu werden, in dem Momente also, in welchem die gesammte Zunahme der

Entropie durch einen kleinen Fortschritt der Reaction gleich Null wäre. Die Entropie des Systems hat alsdann ihr Maximum erreicht. Bezeichnet man mit dS die Zunahme der Entropie bei einem kleinen Fortschritt der betrachteten Reaction, so drückt die Gleichung $dS = 0$ die allgemeine Bedingung aus, dass Gleichgewicht in dem Systeme eintreten müsse. Aus dieser Gleichung können für einzelne Fälle die Bedingungen des Gleichgewichts näher entwickelt werden, wenn man weiss, in welcher Art die Entropie von dem Zustande des Systems und seiner Theile abhängt. Diese Entwickelung gestaltet sich verhältnissmässig einfach für den Fall, dass nur feste und gasförmige Körper betheiligt sind. Für solche Fälle gerade konnten die Bedingungen des chemischen Gleichgewichts auch aus den vorhandenen Beobachtungen mit einiger Vollständigkeit entnommen werden. Es möge gezeigt werden, dass die Resultate der Theorie in den wesentlichen Punkten mit der Erfahrung übereinstimmen.

Um die allgemeine Gleichgewichtsgleichung auf einzelne Fälle anwenden zu können, betrachten wir die Aenderung der Entropie, welche durch die Aenderungen des Zustandes der Theile des Systems bedingt sind, für sich, und addiren dazu diejenige Entropieänderung, welche der Verwandlung von chemischer Energie in Wärme oder umgekehrt entspricht. Die Grösse der letzteren Aenderung möge gleich s sein, wenn ein Moleculargewicht eines der betheiligten Stoffe der Reaction unterliegt; wenn alsdann die Reaction um einen kleinen Bruchtheil dp eines Moleculargewichts voranschreitet, so beträgt die entsprechende Aenderung $s\,dp$. Die Grösse s ist dabei als Constante zu betrachten, so lange die Temperatur unverändert bleibt.

Mit dem Fortschritt der Reaction ändern sich nun auch die relativen Mengen der betheiligten Stoffe, und wenn wir uns das Gesammtvolum constant erhalten denken (wenn die Reaction in einem verschlossenen Gefässe stattfindet), so muss proportional mit der Menge die Dichtigkeit derjenigen Stoffe zunehmen, welche im Gaszustande vorhanden sind. Bezeichnet v das Volum eines Moleculargewichts eines Gases unter den herrschenden Umständen, so ist nach §. 546 die Entropie dieser Gasmenge:

$$= S_0 + AR \; log.\, nat. \, \frac{v}{v_0},$$

welcher Ausdruck auch gültig bleibt, wenn das Gas mit anderen Gasen vermischt ist. Sind im Ganzen augenblicklich p Moleculargewichte eines Gases vorhanden, so beträgt die Entropie dieser Gasmenge:

$$p\left(S_0 + AR \; log.\, nat. \, \frac{v}{v_0}\right).$$

Setzt man ferner das Gesammtvolum, in welchem die betheiligten Gase verbreitet sind, gleich eins, so ist $v = 1/p$. Die Entropie der vorhandenen Gasmenge wird daher:

$$p\left(S_0 + AR \; log.\, nat. \, \frac{1}{v_0 p}\right),$$

und wenn p durch einen kleinen Fortschritt der Reaction um dp vermehrt wird, so ändert sich die Entropie des betrachteten Gases dadurch um:

$$d\left\{p\left(S + AR\ log.\ nat.\ \frac{1}{v_0 p}\right)\right\} = \left\{S_0 + AR\left(log.\ nat.\ \frac{1}{v_0 p} - 1\right)\right\} dp,$$

oder um:

$$(C - AR\ log.\ nat.\ p)\ dp,$$

wenn man alle constanten Grössen in eine Constante zusammenfasst: $C = \{S_0 + AR\ (log.\ nat.\ 1/v_0 - 1)\}$.

Es sei nun zuerst der Fall betrachtet, dass zwei gasförmige Stoffe sich in zwei andere Gase umsetzen, und es mögen p_1, resp. p_2, q_1 und q_2 die Anzahl der vorhandenen Molecüle der vier betheiligten Stoffe in dem augenblicklichen Zustande des Systems bedeuten, und ebenso dp_1, resp. dp_2, dq_1, dq_2 die Aenderung, welche diese Anzahl durch einen kleinen Fortschritt der Reaction erfährt. Alsdann wird die gesammte Aenderung der Entropie durch die Summe dargestellt:

$$dS = s dp_1 + (C_1 - AR\ log.\ nat.\ p_1)\ dp_1 + (C_2 - AR\ log.\ nat.\ p_2)\ dp_2$$
$$+ (C'_1 - AR\ log.\ nat.\ q_1)\ dq_1 + (C'_2 - AR\ log.\ nat.\ d_2)\ dq_2,$$

worin C_1, C_2, C'_1, C'_2 Constanten sind, welche sich auf die einzelnen Gase beziehen. Sei nun ferner je ein Molecül der betheiligten Stoffe an der Reaction betheiligt, und zwar in der Weise, dass p_2 und q_1 um ebenso viel abnehmen als p_1 und q_2 zunehmen, so ist

$$dq_2 = dp_1,\ dq_1 = -\ dp_1,\ dp_2 = -\ dp_1$$

zu setzen. Der obige Ausdruck zieht sich dadurch zusammen in:

$$dS = dp_1\left(s + C_1 - C_2 - C'_1 + C'_2 + AR\ log.\ nat.\ \frac{p_1 q_2}{p_2 q_1}\right)$$

oder kürzer:

$$dS = dp_1\left(C - AR\ log.\ nat.\ \frac{p_1 q_2}{p_2 q_1}\right),$$

wenn wieder die constanten Grössen in eine Constante vereinigt werden. Wenn nun Gleichgewicht herrscht, soll $dS = 0$ sein. Daher folgt aus dem gewonnenen Ausdruck:

$$C = AR\ log.\ nat.\ \frac{p_1 q_2}{p_2 q_1},$$

oder da die übrigen Grössen an sich schon constant sind:

$$\frac{p_1 q_2}{p_2 q_1} = Const.$$

Die jetzigen Betrachtungen führen also zu genau derselben Beziehung zwischen den relativen Mengen der betheiligten Stoffe beim chemischen Gleichgewicht, welche an zahlreichen Beispielen früher schon (§. 402) durch die Erfahrung bestätigt wurde. Freilich bezieht sich nur eines jener Beispiele, nämlich die reciproke Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf, auf gasförmige Stoffe, wie hier vorausgesetzt wurde. Die übrigen Umsetzungen, bei welchen sich das chemische Gleichgewicht durch dasselbe Gesetz beherrscht gezeigt hat, vollziehen sich alle in Flüssigkeitsgemischen und Lösungen. Auf solche Fälle wären

die obigen Betrachtungen nur anwendbar, wenn man annehmen dürfte, dass die Entropie gelöster Stoffe von der Concentration in derselben Weise abhängig sei, wie bei Gasen von der Dichtigkeit. Dass dies angenähert der Fall ist, geht aus der übereinstimmenden Form der Gleichgewichtsbedingungen hervor, welche einerseits die Theorie für die Wechselwirkung von Gasen aufstellt, und welche andererseits die Beobachtungen für die Wechselwirkung gelöster Stoffe ergeben haben.

Wenn ein fester Körper bei der betrachteten Reaction betheiligt ist, so tritt in obigen Ausdrücken an Stelle des betreffenden Gliedes, welches bei Gasen von der relativen Menge abhängig ist, eine Constante, weil der Zustand eines festen Körpers und folglich auch die Entropie eines Moleculargewichts desselben bei constanter Temperatur ungeändert bleibt, wenn auch die im Ganzen vorhandene Menge desselben wechselt. Die relative Menge der betheiligten festen Körper kommt daher in der Gleichgewichtsgleichung nicht vor; das Gleichgewicht muss davon unabhängig sein. Wir haben gesehen, dass dieses Resultat durch zahlreiche Beispiele mannigfacher Art bestätigt wird (§§. 403, 526, 527).

Sei z. B. der Stoff, dessen Menge oben mit q_1 bezeichnet wurde, ein fester Körper, und sei f_1 die Entropie eines Moleculargewichts desselben bei der herrschenden Temperatur, so ist f_1 in der Gleichgewichtsgleichung an Stelle des Ausdrucks $(C_1 - AR\ log.\ nat.\ p_1)$ zu setzen. Die Gleichung lautet alsdann, wenn f_1, welches wir auch als Constante betrachten, mit den übrigen Constanten vereinigt wird:

$$dS = \left(C - AR\ log.\ nat.\ \frac{p_1 q_2}{p_2}\right) dp_1 = 0,$$

woraus als Bedingung des Gleichgewichts folgt:

$$\frac{q_1 q_2}{p_2} = Const.$$

Eine Reaction, zwischen drei gasförmigen und einem festen Körper, auf welche diese Gleichung unmittelbar passen würde, ist nicht untersucht. Aber wenn man wieder voraussetzen wollte, dass dieselbe Beziehung auch das Gleichgewicht bei der Wechselwirkung gelöster Stoffe beherrsche, so müsste die Gleichung gelten für die Umsetzung von Calciumoxalat mit Chlorwasserstoff, wobei p_2 die Menge des Chlorwasserstoffs, p_1 die Menge des Calciumchlorids und q_2 die Menge der Oxalsäure in der Lösung bedeuten würden. Es hat sich gezeigt (§. 403), dass das Gleichgewicht in diesem Falle durch eine ähnliche Beziehung wirklich geregelt wird. Gewisse Abweichungen von der theoretischen Beziehung erklären sich hinlänglich dadurch, dass die gemachten Voraussetzungen nicht genau zutreffen.

Wenn zwei feste Körper an der betreffenden Reaction theilnehmen, wie z. B. an der reciproken Umsetzung zwischen Eisenoxyd und Wasserstoff zu Eisen und Wasserdampf, so verschwinden in gleicher Weise die relativen Mengen derselben aus der Gleichgewichtsgleichung. Mögen sich z. B. q_1 und q_2 auf feste Körper beziehen, so nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$dS = \left(C - AR\ log.\ nat.\ \frac{p_1}{p_2}\right) dp = 0,$$

woraus folgt:

$$\frac{p_1}{p} = Const.,$$

d. h. es muss sich zwischen den relativen Mengen der beiden gasförmigen Bestandtheile bei constanter Temperatur ein constantes Verhältniss herstellen, unabhängig von dem Mengenverhältnisse der beiden festen Körper. Nach den früher angeführten Beobachtungen wurde in der That ein constantes Verhältniss von Wasserdampf zu Wasserstoff über beliebig zusammengesetzten Gemischen von Eisen und Eisenoxyd gefunden, und ebenso wieder in verdünnter Lösung ein constantes Verhältniss zwischen Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat über den entsprechenden Baryumsalzen in beliebigen Mengen.

Wie bei Umsetzungen müssen sich auch bei der Dissociation, bei welcher ein Stoff in mehrere einfachere Bestandtheile zersetzt wird, die Bedingungen des Gleichgewichts daraus ergeben, dass die Entropie ein Maximum erreicht oder dass die Zunahme derselben bei einem kleinen Fortschritt der Zersetzung gleich Null ist. Sei in dem augenblicklichen Zustande des Systems p_1 die relative Menge des zersetzbaren Körpers, und p_2 und p_3 die Mengen der Zersetzungsproducte desselben (in Moleculargewichten ausgedrückt), und mögen aus einem Molecül des zersetzbaren Körpers m Molecüle des einen und n Molecüle des zweiten Bestandtheiles entstehen, so ändert sich bei einem kleinen Fortschritt der Zersetzung p_1 um dp_1, p_2 um $dp_2 = -m\,dp_1$ und p_3 um $dp_3 = -n\,dp_1$. Die Bedingung des Gleichgewichts lautet alsdann für den Fall, dass alle drei betheiligten Stoffe gasförmig sind:

$$dS = s\,dp_1 + (C_1 - AR\,log.\,nat.\,p_1)\,dp_1 + (C_2 - AR\,log.\,nat.\,p_2)\,dp_2 + (C_3 - AR\,log.\,nat.\,p_3)\,dp_3 = 0,$$

oder wenn man dp_2 und dp_3 nach Obigem durch dp_1 ersetzt und die Logarithmen zusammenzieht:

$$dS = \left(s + C_1 - m\,C_2 - m\,C_3 - AR\,log.\,nat.\,\frac{p_2^m\,p_3^n}{p_1}\right) dp_1 = 0,$$

woraus wieder wie vorher folgt:

$$\frac{p_2^m\,p_3^n}{p_1} = Const.$$

Aus dieser Gleichung ist zu entnehmen, dass von dem dissociationsfähigen Körper relativ am meisten zersetzt sein wird, wenn die Bestandtheile desselben gerade in dem Verhältnisse zugegen sind, in welchem sie durch die Zersetzung entstehen. Jeder Ueberschuss des einen oder des anderen Bestandtheils vermindert den Grad der Zersetzung. Diese Erscheinung ist durch Beobachtungen z. B. an dem Phosphorpentachlorid und an der Verbindung des Methyläthers mit Chlorwasserstoff bewahrheitet worden (§. 529). — Die Gleichung verlangt ferner, dass die relative Menge des zersetzbaren Körpers durch eine Vergrösserung des Gesammtdruckes zunehmen müsse, und auch dieses Resultat ist in Uebereinstimmung mit einigen Beobachtungen an dem Stickstoffperoxyd (§. 529). Die vorhandenen Beobachtungen reichen jedoch in keinem Falle aus, um die theoretischen

Beziehungen ausführlicher zu prüfen, weshalb nicht näher darauf einzugehen ist.

In viel weiterem Umfange werden dagegen die theoretisch ermittelten Gleichgewichtsbedingungen bestätigt durch die Beobachtungen über die Dissociation fester Körper mit nur gasförmigen Bestandtheilen. Für diesen Fall enthält die Gleichgewichtsgleichung wieder die relative Menge des festen Körpers (p_1) nicht; dieselbe reducirt sich auf:

$$p_2^m\, p_3^n = Const.$$

Entsteht also je ein Moleculargewicht der beiden gasförmigen Zersetzungsproducte, wie z. B. bei der Dissociation des Ammoniumsulfhydrats, NH_4S, so ist $m = n = 1$ und daher: $p_2\, p_3 = Const.$ Entstehen dagegen von dem einen Bestandtheile ein Moleculargewicht und von dem anderen zwei, wie bei dem Ammoniumcarbaminat, $N_2H_6CO_2$, so ist $m = 1$ und $n = 2$ und folglich: $p_2\, p_3^2 = Const.$

In diesen Gleichungen kann man sich an Stelle der relativen Mengen der gasförmigen Bestandtheile in einer Volumeinheit die Partialdrucke derselben gesetzt denken, welche in einem abgeschlossenen Raume mit jenen relativen Mengen proportional sind. Dann aber sind die Gleichungen identisch mit denjenigen, für welche gezeigt wurde (§. 527), dass sie die Beziehungen zwischen dem Grade der Zersetzung und den Partialdrucken der Bestandtheile des Ammoniumsulfhydrats und des Ammoniumcarbaminates in vortrefflicher Uebereinstimmung mit den Beobachtungen darstellen.

Wenn endlich aus einem festen Körper nur ein gasförmiges Product entsteht neben einem festen Rückstande, so enthält die Gleichgewichtsgleichung nur noch die relative Menge oder den Druck p dieses einen Gases; es ist: $p = Const.$ Der Druck des gasförmigen Dissociationsproductes muss in verschlossenem Gefässe bei constanter Temperatur constant sein, unabhängig von dem Mengenverhältniss der betheiligten festen Körper. So verhält es sich in der That bei der Dissociation des Calciumcarbonats, der Chlorsilberammoniakverbindungen, der Krystallwasserverbindungen etc. Der constante Gleichgewichtsdruck ist die sogenannte Dissociationsspannung. Dieselbe ändert sich bei gleichbleibender Temperatur nur dann, wenn eine andere Verbindungsstufe sich bildet. In diesem Falle nimmt eben die Constante der Gleichgewichtsgleichung einen anderen Werth an.

Man ersieht aus dem Gesagten, dass alle die früher betrachteten Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht und die Gesetze derselben vorhergesehen werden können, wenn man von dem Satze ausgeht, dass Gleichgewicht eintreten muss, sobald die Entropie des veränderlichen Systems ein Maximum erreicht.

548. Blickt man nun noch einmal auf das zurück, was in den letzten Capiteln dargelegt ist, so wird man erkennen, welche grossen Vortheile durch die Anwendung physikalischer Grundsätze und Methoden auf dem Gebiete der Chemie erwachsen sind. Viele Fragen konnte die Thermochemie in Angriff nehmen und ihrer endlichen Lösung erfolgreich näher bringen, an welchen frühere Forschungen auf anderen Wegen bisher ge-



scheitert sind. Diese Erfolge aber sind wesentlich dem Umstande zu verdanken, dass man die physikalischen Erscheinungen, welche die chemischen Vorgänge begleiten, nach Maass und Zahl beurtheilen und der Rechnung unterwerfen kann. Die Anfänge sind hier gemacht, die Chemie in eine wirklich exacte Wissenschaft umzuwandeln, was sie bisher nur in bescheidenem Umfange war, und ihre Lehren in strengerer mathematischer Form auszusprechen. Es möge hier zum Schlusse wiederholt sein, was schon in der Einleitung gesagt wurde, dass es nur mit Hülfe der Mathematik gelingen kann, die so sehr verwickelten Erscheinungen der Chemie zu enträthseln. Auch wird die theoretische Chemie stets ihre Fortschritte auf deductiven Wegen suchen müssen, gestützt auf allgemeine physikalische Grundsätze oder, wo solche mangeln, auf passende Hypothesen. Denn die Fülle der chemischen Erscheinungen ist zu gross und mannigfaltig, als dass man hoffen dürfte, daraus unmittelbar durch Induction allgemeinere theoretische Erkenntniss schöpfen zu können. Aber freilich muss der theoretischen Forschung, wenn sie erfolgreich sein soll, auch auf deductivem Wege die Erfahrung als Wegweiser dienen, und jedes Ergebniss der Theorie kann nur bestehen bleiben, wenn es sich an dem Prüfstein der Erfahrung immer von Neuem bewährt. Denn die wohlverbürgte Erfahrung allein ist der feste Grund aller Erkenntniss in den Naturwissenschaften.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.



